

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-506867

第2部門第1区分

(43) 公表日 平成6年(1994)8月4日

(51) Int.Cl.³

B 0 1 D 61/48

B 0 1 J 47/12

識別記号

庁内整理番号

F I

6953-4D

G 8017-4G

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平4-504324
 (86) (22) 出願日 平成3年(1991)12月11日
 (85) 翻訳文提出日 平成5年(1993)6月17日
 (86) 国際出願番号 PCT/US 91/09403
 (87) 国際公開番号 WO 92/11089
 (87) 国際公開日 平成4年(1992)7月9日
 (31) 優先権主張番号 628, 338
 (32) 優先日 1990年12月17日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), JP

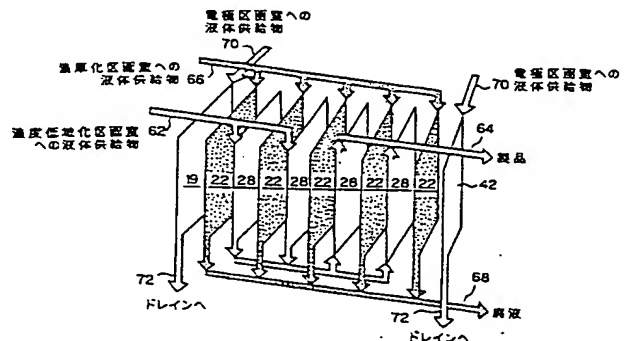
(71) 出願人 アイオンビュア・テクノロジー・コーポレーション
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州01851-9926, ローウェル, テクノロジー・ドライブ 10
 (72) 発明者 ガンジ, ゲーリー・シー
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州02173, レキシントン, ヴァレーフィールド・ストリート 74
 (72) 発明者 ウィルキンズ, フレデリック
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州01463, ペパリアル, バンクロフト・ストリート 47
 (74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気脱イオン化装置

(57) 【要約】

液体からイオンを除去するための電気脱イオン化装置が提供される。本装置は、給水からの大きな、高度に水和され、高電荷を有し、または弱くイオン化された分子または錯体の除去に殊に良く適用される。そのような除去し、装置の少なくとも一区分において、電気脱イオン化システム中で一般的に使用されるイオン交換膜の代りに、より低い交差結合及び/またはより低い選択性を有するイオン交換膜及び/または樹脂を置き換えることにより達成される。膜を横切っての電気抵抗を低減する方法も提供される。



請求の範囲

1. あるコンダクタンス値を有する透過性膜を含む電気脱イオン化装置であって、それにより、電流を2倍またはそれ以下のオーダーに増加させる電圧の増加が、その膜を横切ったの寸法または高荷電イオンの移動を25%またはそれ以上の当量基準で増加せしめることができる上記装置。
2. 膜はアニオン交換樹脂を含むアニオン透過性膜である請求の範囲1の電気脱イオン化装置。
3. アニオン透過性膜は約6%未満交差結合した樹脂を含む不均質膜である請求の範囲2の電気脱イオン化装置。
4. アニオン透過性膜は約30%と約40%の間で交差結合した樹脂を含む均質膜である請求の範囲2の電気脱イオン化装置。
5. ある区画室内に樹脂をさらに含み、その樹脂がアニオン交換樹脂である請求の範囲2の電気脱イオン化装置。
6. ある区画室内に樹脂をさらに含み、その樹脂が約6%未満交差結合しているアニオン交換樹脂である請求の範囲2の電気脱イオン化装置。
7. 膜はカチオン交換樹脂を含むカチオン透過性膜である請求の範囲1の電気脱イオン化装置。
8. カチオン透過性膜は、約8%未満交差結合している樹脂を含む請求の範囲7の電気脱イオン化装置。
9. ある区画室内に樹脂をさらに含み、その樹脂がカチオン交換樹脂である請求の範囲7の電気脱イオン化装置。
10. ある区画室内に、樹脂混合物を含みその樹脂混合物がアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とからなる請求の範囲1の電気脱イオン化装置。
11. アニオン交換樹脂は約6%またはそれ以下交差結合された樹脂を含む請求の範囲10の電気脱イオン化装置。
12. カチオン交換樹脂は約8%未満交差結合している請求の範囲10の電気脱イオン化装置。
13. 液体からイオンを除去するようにした電気脱イオン化装置であって、その液体に含まれるシリカイオンの少なくとも約80重量%を除去しうる上記装置。

の電気脱イオン化装置。

26. ある区画室内にさらに樹脂を含み、その樹脂がカチオン交換樹脂である請求の範囲24の電気脱イオン化装置。
27. ある区画室内にさらに樹脂を含み、その樹脂が約8%未満交差結合されたカチオン交換樹脂である請求の範囲24の電気脱イオン化装置。
28. ある区画室内にさらに樹脂混合物を含み、その樹脂混合物がアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とからなる請求の範囲20の電気脱イオン化装置。
29. アニオン交換樹脂は約6%またはそれ以下交差結合した樹脂からなる請求の範囲28の電気脱イオン化装置。
30. カチオン交換樹脂は約6%未満交差結合されている請求の範囲28の電気脱イオン化装置。
31. 電気脱イオン化装置で電気脱イオン化を実施する方法において、あるコンダクタンス値を有する透過性膜を用い、かくして電流を2倍またはそれ以下増加させる電圧の増加が、その膜を横切ったの大きなまたは高荷電イオンの移動を25%またはそれ以上の当量基準で増加せしめることができる、ことからなる改良。
32. アニオン交換樹脂含有のアニオン透過性膜を用いることをさらに特徴とする請求の範囲31の改良。
33. 約6%未満交差結合された樹脂を含む不均質膜であるアニオン透過性膜を用いることをさらに特徴とする請求の範囲32の改良。
34. 約30%と約40%の間で交差結合された樹脂を含む均質膜であるアニオン透過性膜を用いることをさらに特徴とする請求の範囲32の改良。
35. ある区画室内において樹脂を用い、その樹脂がアニオン交換樹脂であることをさらに特徴とする請求の範囲32の改良。
36. ある区画室内において樹脂を用い、その樹脂が約6%未満交差結合されたアニオン交換樹脂であることをさらに特徴とする請求の範囲32の改良。
37. カチオン交換樹脂を含むカチオン透過性膜を用いることをさらに特徴とする請求の範囲31の改良。
38. 約8%未満交差結合された、カチオン交換樹脂を含むカチオン透過性膜

14. 液体中に含まれるシリカイオンの少なくとも約90重量%を除去しうる請求の範囲13の電気脱イオン化装置。
 15. アニオン交換樹脂を含む透過性膜を有し、その膜に含まれるアニオン交換樹脂のシリカイオンへの抵抗（対水酸化物イオン）は、DCコンダクタンス試験で測定したときに約4:1よりも小さい請求の範囲13の電気脱イオン化装置。
 16. 膜に含まれるアニオン交換樹脂のシリカイオンへの抵抗（対水酸化物イオン）はDCコンダクタンス試験で測定したときに約2:1よりも小さい請求の範囲13の電気脱イオン化装置。
 17. 液体からイオンを除去するようにした電気脱イオン化装置であって、標準操作条件下で運転されたときに、液体中に含まれる硫酸塩イオンの少なくとも約70重量%を除去することができる上記装置。
 18. 標準操作条件下で運転されたときに、液体中に含まれる硫酸塩イオンの少なくとも約80重量%を除去することができる請求の範囲17の電気脱イオン化装置。
 19. アニオン交換樹脂を含むアニオン透過性膜を有し、その膜に含まれるアニオン交換樹脂の硫酸塩イオンへの抵抗（対水酸化物イオン）は、DCコンダクタンス試験で測定して約2:1よりも小さい請求の範囲17の電気脱イオン化装置。
 20. 透過性膜を含む電気脱イオン化装置であって、その膜が低交差結合イオン交換樹脂を含む上記装置。
 21. 膜は、アニオン交換樹脂を含むアニオン透過性膜である請求の範囲20の電気脱イオン化装置。
 22. アニオン透過性膜は約6%未満交差結合した樹脂を含む不均質膜である請求の範囲21の電気脱イオン化装置。
 23. アニオン透過性膜は約30%と約40%の間で交差結合した樹脂を含む均質膜である請求の範囲21の電気脱イオン化装置。
 24. 膜はカチオン交換樹脂を含むカチオン透過性膜である請求の範囲20の電気脱イオン化装置。
 25. カチオン透過性膜は約8%未満交差結合した樹脂を含む請求の範囲24
- を用いることをさらに特徴とする請求の範囲37の改良。
39. ある区画室において樹脂を用い、その樹脂がカチオン交換樹脂であることをさらに特徴とする請求の範囲37の改良。
 40. ある区画室において樹脂を用い、その樹脂が約8%未満交差結合されたカチオン交換樹脂であることをさらに特徴とする請求の範囲37の改良。
 41. ある区画室において樹脂混合物を用い、その樹脂混合物がアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とからなることをさらに特徴とする請求の範囲31の改良。
 42. アニオン交換樹脂は約6%またはそれ以下交差結合された樹脂からなる請求の範囲41の改良。
 43. カチオン交換樹脂が約8%未満交差結合されている請求の範囲41の改良。
 44. 電気脱イオン化装置で電気脱イオン化を実施する方法において、液体中に含まれるシリカイオンの少なくとも約80重量%を除去することからなる改良。
 45. 液体中に含まれるシリカイオンの少なくとも約90重量%を除去する請求の範囲44の改良。
 46. アニオン交換樹脂からなるアニオン透過性膜を用いることからなり、その膜に含まれるアニオン交換樹脂のシリカイオンへの抵抗（対水酸化物イオン）はDCコンダクタンス試験で測定したときに約4:1よりも小さい請求の範囲44の改良。
 47. 膜中に含まれるアニオン交換樹脂のシリカイオンへの抵抗（対水酸化物イオン）は、DCコンダクタンス試験で測定したときに約2:1よりも小さい請求の範囲46の改良。
 48. 電気脱イオン化装置で電気脱イオン化を実施する方法において、その装置を標準操作条件下で運転しつつ液体中に含まれる硫酸塩イオンの少なくとも約70重量%を除去することからなる改良。
 49. 液体中に含まれる硫酸塩イオンの少なくとも約80重量%を除去する請求の範囲48の改良。
 50. アニオン交換樹脂を含むアニオン透過性膜を用いることからなり、その

膜に含まれるアニオン交換樹脂の硫酸塩イオンへの抵抗（対水酸化物イオン）は、DCコンダクタンス試験で測定されるときに約2:1よりも小さい請求の範囲48の改良。

51. 電気脱イオン化装置で電気脱イオン化を実施する方法において、低交差結合イオン交換樹脂を含む透過性膜を用いることからなる改良。
52. 透過性膜がアニオン交換樹脂を含む請求の範囲51の改良。
53. 約6%未満交差結合された樹脂を含む不均質膜であるアニオン透過性膜を用いることをさらに特徴とする請求の範囲52の改良。
54. 約30%と約40%との間で交差結合された樹脂を含む均質膜であるアニオン透過性膜を用いることをさらに特徴とする請求の範囲52の改良。
55. 透過性膜がカチオン交換樹脂を含む請求の範囲51の改良。
56. 約8%未満交差結合されたカチオン交換樹脂を含むカチオン透過性膜を用いることをさらに特徴とする請求の範囲55の改良。
57. ある区画室において樹脂を用い、その樹脂がカチオン交換樹脂であることをさらに特徴とする請求の範囲56の改良。
58. ある区画室において樹脂を用い、その樹脂が約8%未満交差結合されたカチオン交換樹脂である請求の範囲57の改良。
59. 液体からイオンを除去するようにした電気脱イオン化装置であって、カチオン交換樹脂を含む少なくとも一つのカチオン交換膜を含み、その樹脂がそのナトリウム型で少なくとも約45%の水分含量を有する上記装置。
60. ある区画室内にカチオン樹脂をさらに含み、その樹脂がそのナトリウム型で少なくとも約45%の水分含量を有する請求の範囲59の電気脱イオン化装置。
61. 液体からイオンを除去するようにした電気脱イオン化装置であって、アニオン交換樹脂を含む少なくとも一つのアニオン交換膜を有し、その樹脂がその塩化物型で少なくとも約45%の水分含量を有する上記装置。
62. ある区画室内にアニオン樹脂をさらに含み、その樹脂が少なくとも約45%の水分含量を有する請求の範囲61の電気脱イオン化装置。
63. 液体からイオンを除去するようにした電気脱イオン化装置であって、塩

76. 複数の電気脱イオン化段階を含み、少なくとも一つの段階がアニオン交換樹脂含有のアニオン透過性膜を含み、その膜に含まれるアニオン交換樹脂の硫酸塩イオンへの抵抗（対水酸化物イオン）がDCコンダクタンス試験で測定したときに約2:1よりも小さい電気脱イオン化装置。
77. 複数の電気脱イオン化段階を含み、少なくとも一つの段階が低交差結合イオン交換樹脂含有の透過性膜を含む電気脱イオン化装置。
78. 液体からイオンを除去するようにした電気脱イオン化装置であって、低交差結合アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とを含み、そのカチオン交換樹脂がアニオン交換樹脂と相対して約60%よりも少ない量で存在する上記装置。
79. アニオン交換樹脂は約6%未満交差結合したアニオン交換樹脂を含む請求の範囲78の電気脱イオン化装置。
80. カチオン交換樹脂が約8%未満交差結合されている請求の範囲78の電気脱イオン化装置。
81. 液体からイオンを除去するようにした電気脱イオン化装置を用いる方法において、約50ppb未満の水準にまでシリカイオンを除去可能な条件下で装置を運転することからなる改良。
82. アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とからなり、それらの交換樹脂の少なくとも一方が低交差結合交換樹脂よりなる中性イオン交換膜。
83. 約4%未満交差結合されたアニオン交換樹脂を含む膜からなる請求の範囲82の中性イオン交換膜。
84. 約8%未満交差結合されたカチオン交換樹脂を含む膜からなる請求の範囲82の中性イオン交換膜。
85. 液体からイオンを除去するようにした電気脱イオン化装置であって、少なくとも一つの中性イオン交換膜と、少なくとも一つのイオン交換樹脂を含む区画室とを有し、その区画室に含まれる少なくとも一つのイオン交換樹脂が低交差結合イオン交換樹脂からなる上記装置。
86. イオン交換樹脂は約6%未満交差結合したアニオン交換樹脂からなる請求の範囲85の電気脱イオン化装置。
87. イオン交換樹脂は約8%未満交差結合したカチオン交換樹脂からなる請

求の範囲85の電気脱イオン化装置。

64. 膜がほぼ50%のアニオン交換樹脂を含む請求の範囲63の電気脱イオン化装置。
65. 少なくとも約45%の水分含量を有するイオン交換樹脂を含む区画室をさらに含む請求の範囲63の電気脱イオン化装置。
66. イオン交換樹脂はアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合物からなる請求の範囲65の電気脱イオン化装置。
67. イオン交換樹脂はほぼ50%のアニオン交換樹脂を含む請求の範囲65の電気脱イオン化装置。
68. UV光線源と組合せて使用される請求の範囲1の電気脱イオン化装置。
69. 逆浸透装置と組合せて使用される請求の範囲1の電気脱イオン化装置。
70. イオン交換ポリラジシングカートリッジの上流で利用される請求の範囲1の電気脱イオン化装置。
71. 極性反転する電気脱イオン化装置と組合せて用いられる請求の範囲1の電気脱イオン化装置。
72. 慣用電気脱イオン化装置と組合せて用いられる請求の範囲1の電気脱イオン化装置。
73. 電気透析装置と組合せて用いられる請求の範囲1の電気脱イオン化装置。
74. 複数の電気脱イオン化段階を含み、少なくとも一つの段階があるコンダクタンス値を有する透過性膜を含み、かくして電流を2倍またはそれ以下のオーダーに増加させる電圧の増加が膜を横切つての大きなまたは高荷電イオンの移動を25%またはそれ以上の当量基準で増加せしめることができる電気脱イオン化装置。
75. 複数の電気脱イオン化段階を含み、少なくとも一つの段階がアニオン交換樹脂含有のアニオン透過性膜を含み、その膜に含まれるアニオン交換樹脂のシリカイオンへの抵抗（対水酸化物イオン）がDCコンダクタンス試験で測定したときに約4:1よりも小さい電気脱イオン化装置。

求の範囲85の電気脱イオン化装置。

88. 希釈用液と濃厚化用液とを含みそしてあるコンダクタンス値を有する透過性膜をも含み、かくしてその希釈用液及び濃厚化用液の一方または両方のpHの変化が中性pHにおいて弱くイオン化されるに過ぎないイオンの移動の増加を生じさせる電気脱イオン化装置。
89. 濃厚液を含む電気脱イオン化装置中で電気脱イオン化を実施する方法において、少なくとも一つの電気脱イオン化段階に対してACオーバーレイを加えることからなる改良。
90. その少なくとも一つの電気脱イオン化段階が低交差結合イオン交換樹脂または低交差結合イオン交換樹脂含有イオン交換膜の一方または両方を含む請求の範囲89の改良。
91. 装置が約9より大きいpHあるいは通常速度の少なくとも約3倍の濃厚液速度の条件下で運転される請求の範囲90の改良。
92. シリカは濃厚液中に捕集される請求の範囲91の改良。
93. 濃厚液を含む電気脱イオン化装置中で脱イオン化を実施する方法において、その濃厚液中約9より大きいpHの条件下で実施することからなる改良。
94. シリカは濃厚液中に捕集される請求の範囲93の改良。
95. 濃厚液を含む電気脱イオン化装置中で電気脱イオン化を実施する方法において、その濃厚液中約5より小さいpHの条件下で実施することからなる改良。
96. 濃厚液を含む電気脱イオン化装置中で電気脱イオン化を実施する方法において、通常の濃厚液速度の少なくとも約3倍の速度を有する濃厚液を用いて実施することからなる改良。
97. シリカは濃厚液中に捕集される請求の範囲96の改良。
98. 膜に含まれるカチオン交換樹脂のカルシウムイオンへの抵抗（対水素イオン）は、DCコンダクタンス試験で測定されるときに2:1よりも小さい請求の範囲7の電気脱イオン化装置。
99. カチオン交換樹脂のカルシウムイオンへの抵抗（対水素イオン）は、DCコンダクタンス試験で測定されるときに2:1よりも小さい請求の範囲9の電

電気脱イオン化装置

100. 膜中に含まれるカチオン交換樹脂のカルシウムイオンへの抵抗(対水素イオン)は、DCコンダクタンス試験で測定されるときに2:1よりも小さい請求の範囲37の改良。

101. カチオン交換樹脂のカルシウムイオンへの抵抗(対水素イオン)は、DCコンダクタンス試験で測定されるときに2:1よりも小さい請求の範囲39の改良。

102. 少なくとも一つの濃厚化用区画室を有し、その濃厚化用区画室がその中にイオン交換樹脂を含んでいる請求の範囲1の電気脱イオン化装置。

103. イオン交換樹脂はアニオン交換樹脂、カチオン交換樹脂、またはそれらの混合物からなる請求の範囲102の電気脱イオン化装置。

104. イオン交換樹脂床の組成は、相隣れる区画室に含まれるイオン交換樹脂床のそれと同じである請求の範囲103の電気脱イオン化装置。

105. 液体からイオンを除去するようにした電気脱イオン化装置を使用する方法において、電流が実質上一定に維持される条件下で運転することからなる改良。

106. 電気脱イオン化装置は液体から弱くイオン化された大きなまたは高荷電イオンを除去するようにされている請求の範囲105の改良。

のものは、アニオン性隔膜とカチオン性隔膜との間に配置されるフィルター材としてのイオン交換樹脂製マクロポーラスビーズの使用を記載している。このイオン交換樹脂は、イオン移動のための通路として作用し、そしてイオンの移動のために隔膜間の増大した導電度ブリッジとしても機能する。これらの特許は、一技術としての電気脱イオン化の基本的な構造枠組及び理論を代表するものである。

著しく改善された電気脱イオン化システムは、より最近にギウフリダ(Guifrida)の米国特許第4,925,541号及びギウフリダの米国特許第4,931,160号に開示されており、これら両方の特許事項は参考のためそれら全体をこの明細書に導入する。しかし、これらのシステムは、大きい、高度に水和された、弱イオン化された、または高電荷を帯びたある種の分子または錯体を適切に除去できないという欠点をなおも有している。

樹脂の複極隔膜及び電気再生に依存する技術に関する先行文献は、膜または樹脂の交差結合の役割を全く詳しくは論じていない。これはおそらく、非常に高い膜透過選択性が使用中の膜を横切って流れる大きな濃度勾配の故に必要なとされた想定されてきたからである。また、高純度水(すなわち脱イオン化されると共に大きなまたは高度に水和された物質種を含まない水)の製造において、イオンの移動が通常のイオン交換装置におけるように「膜拡散律則」され、従って樹脂内のイオンの拡散速度が重要ではないと想定されてきたようである。膜拡散律則システムにおいては、移動速度の律則因子は、樹脂とイオン種が存在する液体との間の界面に存在する「膜境界層バリアー」をイオン種が横切る能力である。

上記の想定は、水中に見出される典型的イオンの存在下で抵抗の差異をほとんど示さない樹脂及び膜両者のAC電気抵抗測定によって、強められてきている。従って、成分の絶対抵抗は、ほとんど重要でないと考えられたが、その理由は、電気脱イオン化システムが出发点で比較的低い電圧を有する高純度水応用で用いられる故にその絶対抵抗が、電気脱イオン化システムにとっては小さい電力消費にのみ関係していたからであった。さらには、電気脱イオン化は、大きな、高度に水和された、または高度にイオン化された物質種を電気脱イオン化装置使用供給流から除去する必要性を除くイオン交換軟化器やスカベンジャーの下流で、しばしば用いられた。電気脱イオン化システムの欠点は、電気脱イオン化によって、

電気脱イオン化装置

発明の分野

本発明は電場の影響下液体中のイオンを移動させるようにした新規な電気脱イオン化装置に関する。さらに特定のには、本発明は大きな、高度に水和された、または高電荷を有する、または弱イオン化されたシリカ、硫酸塩、カルシウム、重金属、ならびに極性及びイオン化された有機物を包含する物質種を含む液体を精製するようにした電気脱イオン化装置に関する。

発明の背景

液体中のイオンや分子の濃度を低減することによる液体の精製は大きな技術的興味の一分野となっている。液体を精製及び分離するため、または液体混合物から特定のイオンまたは分子の濃厚化液を得るために多くの方法が使用されてきている。公知の方法は、電気透析、液体クロマトグラフィ、膜濾過、逆浸透、イオン交換及び電気脱イオン化を含んでいる。ここで使用される用語電気脱イオン化は、イオン交換樹脂のようなイオン交換物質がアニオン性隔膜及びカチオン性隔膜の間に配置されている方法を指称する。対照的に、用語電気透析はアニオン性隔膜とカチオン性隔膜との間に配置されたイオン交換物質を使用しないそのような方法を指称する。電気脱イオン化は液体からイオンを除去するには全く効果的であるけれども、大きな、高度に水和された、弱イオン化されたまたは高電荷を有するある種の分子や錯体を適切に除去する程度までにはまだ開発されていない。

電気脱イオン化によって液体を処理するための最初の装置及び方法はコールスマンによって米国特許第2,689,826号及び第2,815,320号に記載された。これらの特許のうちの第1のものは、濃度減少室中の液体混合物内のイオンを、予め選定されたイオンを予め定められた方向に移動させる電位差の影響下で、一連のアニオン性隔膜及びカチオン性隔膜を介して、濃厚化室中の第2の液体分量中へ除去するための装置及び方法を記載している。処理下の液体分量はイオン数を減少させられるが第2の液体分量は移動されたイオンで富化され、そしてそれらのイオンを濃厚化された形で保持する。これらの特許のうちの第2

供給水からの大きな、高度に水和された、または高度に電荷された種の除去に比較的にほとんど興味を示さない水処理分野をもたらした。

膜拡散モデルは、実質的に均一な直径を有する高度に交差結合された樹脂ビーズを電気脱イオン化装置中の慣用樹脂の代りに置き換えたときにその信用性が認められた。電気脱イオン装置におけるそのような樹脂の使用は、係属中の米国特許出願(シリアルNO. 07/419,950; 1989年10月6日出願)の主題である。この変更は、樹脂表面積の増加により、また系内の電気回路における活性化樹脂の量の効果的な増加により、改善された成績をもたらした。

慣用電気脱イオン化装置での前述の問題は、モデルとしてシリカを用いることによって例示される。水中に一般的に見出されるその他の溶存物質と比較して、シリカは低濃度で存在するにすぎない。しかしながら、その除去は高純度水の製造において重要となり、供給水中に存在するいずれの底層成分も、供給水が高純度形態となるように処理されるべき場合には、除去されなければならない。電気透析のような系がシリカを除去しないこと、及び電気脱イオン化及び電気再生技術はシリカを部分的に除去するに過ぎないことは周知である。従って、供給水流からシリカを適切に除去することができないことは、最も大きな高純度応用のボイラー給水を含めた高純度応用における上記技術の応用性を著しく低減する。

前に述べられた「膜拡散」モデルによれば、シリカは余りイオン化されず、従って樹脂及び隔膜を介して移動しない。しかし、そのような想定は、シリカ除去についての電気脱イオン化装置の性能に關しての觀察事項の説明とならない。実質的に均一なビーズ直径樹脂への切り替えは、供給水からの弱イオン化炭酸の完全除去を可能としたが、シリカの除去についてはほとんどまたは全く助けとならなかった。しかし、電気脱イオン化が高電圧及び/または低流動速度で実施されるときには、シリカは樹脂によって捕捉せられる。そのように、シリカは樹脂上ではイオン形態である筈であり、従って、「膜境界層バリアー」を介して良好に移動した筈である。しかし、これらの場合でも、移動は完全に生じるわけではない。

文献は、シリカをイオン化しそして供給水からのその除去を増長するために、より塩基性の形への水のpH調整を示唆している。しかし、そのようなpH調整

はシリカ除去について中程度の効果しか与えないことが見出されている。シリカを除去せずに、装置は、pH調整中に添加された水酸化物イオンを迅速に除去し、シリカを残置させる。樹脂の復元再生によってシリカを除去する試みは、同じようにわずかな部分的な除去をもたらした。

シリカによって例示されたが、多くのその他の痕跡成分は、電気透析、電気脱イオン化または複極/電気再生技術によって供給水から適切にまたは容易に除去されない。若干の物質種は非常にゆっくり拡散し、あるいは非常に強く結合してそれらが樹脂上の有効部位を用い尽くして迅速に拡散するイオンを除去する樹脂の能力を削減する。遅く拡散または結合する物質種は、当工業において「汚染質」と称される。この問題は、普通、アニオン樹脂に関連しているが、この問題は多価カチオンの存在下でカチオン樹脂において生ずることも知られている。

またシリカによって例示されたが、多くの成分、殊に有機酸、ならびにホウ素のような成分は、それらが弱くイオン化されるだけであるので、供給水から除去されるのが困難であった。この場合、外的手段を用いて化合物のより高いイオン化を与えるためにpHを調節することができる。しかし、高度に交差結合された樹脂を用いている既存装置では、これは、除去されるべきイオンが、不純物のイオン化を行なうのに必要とされた添加水素及び水酸化物イオンよりもなおゆっくりと移動するので非効果的方法であることが証されている。この状況は、過剰の電気必要量または薬剤供給量をもたらす。

シリカの場合に、標準的条件下で運転される現在の電気脱イオン化装置は、いずれの電圧または電流の条件下でも約80%を超えるシリカを除去することができない。ここで使用されるシリカ除去についての用語標準的条件は、1.3インチ流路、公称濃度低減化用及び濃厚化用流の流動速度、5~35°C、非極性反転、濃厚化用流中の9以下のpH（直接、または濃度低減流を経ての水酸化物イオンの移動による）、イオン化用薬剤の無添加、ACオーバーレイ無し、供給水中の少なくとも1ppmの溶存シリカ、及び定常状態操作を意味する。

標準的条件を用いての硫酸塩除去は、ほぼ66%の限度を有する。ここでの目的のためには、硫酸塩除去についての用語標準的条件は、2.6インチ流路、単一段階、1セル当たり100（インチ）²の有効膜面積、200ml/（分・セル

対）の流量、67~80%の製品水回収率、15~25°C、非極性反転、ACオーバーレイ無し、定常状態操作、ほぼ中性のpH及び250ppm濃度の純粋硫酸ナトリウム溶液を含む供給流を意味する。装置は約1.25アンペアの電流通過を与える印加電圧で運転される。

定常状態条件下で、現在の電気脱イオン化装置は高度に荷電された（すなわち3価またはそれ以上）イオンを除去することもできない。現今のセル設計については、セルを横切る電流を僅に2倍にする電圧増加は、入力供給レベルの約25%以下だけ高度荷電イオンの除去を増加させるのに充分であるにすぎない。

最後に現在の電気脱イオン化装置は、定常状態条件下で、大きいイオン（すなわち約200より大きな当量を有するイオン）を除去することができない。現在のセル設計については、セルを横切る電流を僅に2倍にする電圧増加は入力供給水準の約25%以下だけそのような大きなイオンの除去を増加させるのに充分であるにすぎない。

シリカ、有機物及びある種の金属イオンを完全に除去できないこと、及び汚染感受性の増大は、多数の水処理応用における電気脱イオン化及びその他の方法の応用性を著しく低減させる。従って、現今使用されている電気脱イオン化システムは、軟化、有機物スカベンジック処理、有機物のUV分解または逆浸透のような広い予備処理工程を必要とすることが多い。またそれらはイオン交換ポリッシングのような後処理を必要とすることも多い。さらには、混合イオンを含む供給物においても、電気脱イオン化は、高純度水製造のために最高効率で実施できない。これらの欠点は、高純度処理システムのコスト及び信頼性を増加させ、それによりイオン交換及び逆浸透のような伝統的技術を越える該方法の競争性を低減させる。また、これらの欠点は、電気脱イオン化方法の、水軟化、痕跡成分ポリッシング、電気メッキ、化学合成及び精製、食品及び飲料加工、及び廃水処理応用のような水精製応用への応用性を低減させる。

発明の概要

本発明は電気脱イオン化操作における改善された分離効率のための方法及び装置を提供し、そして大きい高度水と物質種、高度荷電物質種またはほぼ中性のpHで弱くイオン化されているのにすぎない物質種の低含量を有する高純度水の製

造に殊に有用である。本発明は供給水流からシリカのような成分を除去し、かくして電気脱イオン化装置をボイラー給水を包めた多くの応用のための高純度水の製造に使用されうようにするために、殊に適当である。

本発明の一面によれば、膜または樹脂を横切って除去されるべきイオンの相対移動は、イオンに対する膜または樹脂の抵抗を低減することによって、水素イオン及び水酸化物イオンに対比して増大される。電気脱イオン化方法に関連して、装置はあるコンダクタンス値を有する膜または樹脂を含み、かくして電圧またはpHのいずれかの実質的な増加は膜を横切った高度荷電または大きな及び高度に水和されたイオンの移動を実質的に増大させることができる。そのようなコンダクタンスは、電気脱イオン化装置の少なくとも一つの区画室において、低交差結合イオン交換膜または低交差結合イオン交換樹脂を使用することによって達成される。そのような膜または樹脂は、より高い交差結合度を有する膜または樹脂と比較して、より大きな隙間水分含量、より大きな気孔寸法及び低い荷電密度を有する。

ここで使用されるとき、低交差結合アニオン交換樹脂は約6%未満の交差結合を有するものと定義され、そして低交差結合カチオン交換樹脂は約8%未満の交差結合を有するものと定義される。イオン交換樹脂を介しての移動について粒子拡散モデルに服従するイオン種については、上記の効果は、樹脂内を拡散しつつある種に対する物理的バリアーの数を減少させることにより、また同時に樹脂への種の電氣的結合の可能性を低減させることにより、樹脂内移動を増大する。

一具体例において、樹脂は6%未満交差結合され、少なくとも50%の水分含量を有するタイプIアニオン樹脂でよい。同様に、膜はそのような樹脂から作られる。電気脱イオン化装置におけるそのような材料の使用は、プロセス水流中のシリカ含量を50ppb未満にまで、そして若干の場合には5ppb未満にさえ低減せしめる系をもたらすことが見出された。またこの装置は、代りにまたはさらに加えて、8%未満交差結合されたカチオン材料を含んでいてよい。これは、カルシウムのような種の増強された除去を可能とさせる。装置は、さらに代りにまたは加えて、6%またはそれ以下交差結合されたタイプII樹脂を含む区画または膜を含んでいてよい。これは硫酸塩の増強された除去を可能とさせる。

本発明のもう一つの面によれば、電気脱イオン化方法は、物質種の運動に対する全体的な電気抵抗を低減させる条件を適用することにより改良される。これは、膜イオン化法を、濃厚液流中における高pH（すなわち9.5より大きいpH）の条件下で、または濃厚液流中の高速度（すなわち通常の速度の少なくとも3倍の速度）の条件下で、実施することにより達成される。結果は、高い濃厚液pHまたは高い濃厚液速度のいずれかの条件下でACオーバーレイを適用することによりさらに改善される。

本発明の装置及び方法は、電気脱イオン化操作において大きいまたは高度水和化された物質種、また高度荷電または弱イオン化物質種の増大された除去を可能とさせる。ここに示したように、大きなイオンは、約200より大きな当量を有するイオンであると意図されており、高度水とイオンは、カリウムまたは塩素イオンの水和値の少なくとも2倍の水和値を有するイオンであると意図されており、高度荷電イオンは少なくとも3の原子価を有するイオンであると意図されており、そして弱イオン化イオンはpKaに基き+3.0よりも大きな解離定数、またはpKbに基き+11.0より小さい解離定数を有するイオンであると意図されている。

本発明は、また膜汚染を低減させ、pH調節によりある種の物質種の差除去を可能とし、そして電気脱イオン化操作が精製または分離のために使用されても、全体的にその操作における一層効果的分離を可能とする。

従って電気脱イオン化装置及び方法の性能を改良するために特殊化イオン交換樹脂及び隔膜の使用を組合せることは本発明の一目的である。

本発明のもう一つの目的は、電気脱イオン化を用いて供給水からの大きいまたは高度水とイオンの除去を増大することである。

本発明のもう一つの目的は、電気脱イオン化を用いて供給水からの、ほぼ中性のpHでわずかに弱くイオン化されている物質の除去を増大することである。

本発明のもう一つの目的は、極性またはイオン化有機物のような遅延拡散性分子によりまたは重金属イオンまたはリン酸塩類のような高原子価イオンにより引き起される電気脱イオン化装置中の汚染の水準を低減することである。

本発明のもう一つの目的は電気脱イオン化を用いて供給水からの極性及びイオ

ン化合物、及び重金属の除去を増長することである。

本発明のもう一つの目的は、アニオン樹脂対カチオン樹脂の電導率を増大して低濃度電気脱イオン化性能のために高いカチオン：アニオン樹脂比を可能とすることである。

本発明のもう一つの目的は、水素及び水酸化物イオンの移動効率に相対して不純物イオンの移動効率を改善して不純物イオンの増大した移動を可能とすることである。

本発明のもう一つの目的は、低及び高交差結合樹脂における異なる拡散速度に依存する特殊な化学精製、分別及び合成のために電気脱イオン化装置の使用を可能とすることである。

本発明のもう一つの目的は、ある種の原水及び／または再循環液に対して電気脱イオン化装置の運転を可能とすることである。

本発明のさらにもう一つの目的は、電気脱イオン化プロセス水がボイラー供給応用において使用されるように供給水からシリカを約5～50ppbの水準まで除去するための手段を提供することである。

図面の簡単な記述

図1は本発明の電気脱イオン化装置の分解組立図である。

図2は本発明の装置の操作を説明する略図である。

図3は本発明の装置の電極に隣接して配置されるスペーサー構造物の描写である。

図4は本発明の装置の濃度低減室を含む柔軟性スペーサー構造物の描写である。

図5は本発明の装置の濃度低減室を示す描写である。

図6は図5の構造体への液体導入手段の詳細図である。

図7は本発明の電気脱イオン化装置を用いての、タイプ1のアニオン樹脂についての交差結合の関数としてのシリカ除去をプロットしたグラフである。

発明の詳細な記述

以下に記載される装置は、全体的な構成においては、米国特許4,931,160に記載されているものと実質的に同じである。しかしながら本発明はかかる装置における隔膜及び樹脂の組成、ならびにかかる装置の操作の改良された方法

体から濃度低減室内の第2液体中へのイオンの除去を実施することができる。濃度低減化区画室内の流動方向は限定的ではなく、隣接区画室または濃度低減化区画室内の流動方向と同じであるか、反対の方向であってよい。複数の段階を用いるときには、上流段階中の濃度低減化区画室から取り出される液体は次の隣接下流段階中の濃度低減化区画室中へ、直列に、導かれてよい。あるいは供給水が、第2段階をなす濃度低減化区画室において対向流関係で導かれてもよい。電解質液は、電気脱イオン化装置中の各電極に隣接するスペーサー内を通過させられてもよい。

濃度低減化区画室中のサブ区画室は、長期間にわたりイオン濃度低減のために高効率を維持するために制御された厚さ及び幅を有することが重要である。サブ区画室の厚さは約0.25及び約0.05インチの間、好ましくは約0.06と0.125インチの間であるべきである。サブ区画室の幅は約0.3及び約4インチの間、好ましくは約0.5及び約1.5インチの間であるべきである。実際の構成及び液体圧損失の考慮によって左右されることを除いて、区画室の長さについては制限がない。

明白なように、サブ区画室の長さが長くなればなるほど、その中の液体からのイオン除去は大きくなる。一般的に、サブ区画室の長さは、約5インチ及び約70インチの間である。サブ区画室は、100%アニオン交換材料、100%カチオン交換材料、またはこれら二つの混合物を含みうる。ある特定のアニオンまたは特定のカチオンのみを除去しようとするときには、適切なイオン交換樹脂100%が用いられる。普通は、精製液体製品を製造するにはカチオン及びアニオンの両方を除去することが望まれる。好ましい組成は以下さらに詳しく記載される。

ビーズのような強酸-塩基樹脂材料を使用するときには、先行技術電気脱イオン化システムで使用されるアニオン交換樹脂ビーズのカチオン交換樹脂ビーズに対する比は容積で約70%～30%である。しかしながら、本発明においては、この比はより大きなカチオン交換樹脂の相対量となるように変えられてよい。電気脱イオン化理論において、除去されるカチオンのすべてに対して、対応するアニオン除去がある筈であることが周知である。しかしながら、慣用イオン交換樹脂においては、アニオン交換樹脂中の拡散がカチオン交換樹脂中の拡散よりも遅いので、慣用システムでは移動を増長するために大量のアニオン交換樹脂を

に關している。

電気脱イオン化装置が提供され、その装置における各電気脱イオン化電気段階は、アノード、カソード及びそれらの区画室、一連の濃度低減化区画室、及びアニオン交換樹脂及びカチオン交換樹脂の混合物のようなイオン交換物質を含む一連の濃度低減化区画室を含む。濃度低減化区画室には入口及び出口手段が設けられており、かくして精製されるべき水は各段階において所与のアノード及びカソード対の間の少なくとも一つの濃度低減化室を通過させられる。改善されたイオン除去効率はギウフリダの米国特許第4,931,160号に記載されている多段階通過方法によって得られる。

濃度低減化区画室は、イオン交換樹脂混合物が独立した個別のサブ区画室に収容されるように形成され、サブ区画室の各々は約4インチまたはそれ以下、好ましくは約0.5及び約1.5インチの間の幅を有する。個別のサブ区画室は、アニオン透過性膜及びカチオン透過性膜の両者を、濃度低減化区画室の周辺に對し、及び濃度低減室の厚さにわたりそして全長に沿って延在するリブに對して、例えば接着により、固定して、各サブ区画室の壁が対向するリブの対により固定され、アニオン透過性交換膜及びカチオン透過性膜によってサブ区画室の対向する床及び天井を形成させるようにして、作成される。固体のイオン交換材料はサブ区画室内に配置され、リブ及びイオン交換膜によってサブ区画室間の移動を束縛されている。代表的な固体のイオン交換材料は、塩酸、またはビーズ等を含む。イオン交換ビーズを使用する場合、典型的なビーズ直径は約0.04インチまたはそれ以下、好ましくは約0.033及び約0.012インチ間の直径(20～50メッシュ)である。

電気脱イオン化装置は、単一または複数の段階を含みうる。各段階において、アノードは、濃度低減化及び濃度低減化区画室のスタックの、カソードが配置される端部から見て、反対の端部に配置される。各アノード及びカソードは隣接電極スペーサー及びイオン透過性膜を備えており、電解液がその電極スペーサー内を通過する。各段階の残りの部分は、ここに示されるように構成される一連の交互の濃度低減化及び濃度低減化区画室からなる。イオンの濃度を低減されるべき液体は、各段階中の各濃度低減化区画室内を並行に通過させられて、濃度低減化室内の第1液

充填してきた。本発明におけるように、もし樹脂の選択性が、例えばより低交差結合の樹脂の採用によって低減されると、濃度低減化流からのイオン量は、より速い量率で樹脂を横切って移動することになる。従って大量のアニオン交換樹脂を充填する必要性は除かれ、かくして同一容積内でより大量のカチオン交換樹脂を使用できるようになり、改善された系の力学がもたらされる。

濃度低減化区画室内でサブ区画室構造を用いることにより、その中での液体とビーズとの効率的な混合が達成されると共に濃度低減化区画室内での液体のチャネリングが防止される。かかる構造は、濃度低減化区画室の容積の一部分内におけるビーズの圧縮詰まりや運動から起こりうる問題を除く。従って、濃度低減化区画室液体からイオンの除去を行なうための濃度低減化区画室内の液体中のイオンとビーズ中のイオンとの間の効率的な交換が達成される。さらには、ここに示されるようにサブ区画室の幾何形状を制御することにより、そして各段階における多数の濃度低減化区画室の使用によって、電気脱イオン化装置のための比較的低いエネルギー必要量を、所望の液体純度を得るのに、長期間にわたってさえも、使用することができる。

図1を参照すると、電気脱イオン化装置10は、電極9及び電極11に挟れた一つの段階12からなる。端板13に隣接して、電極9を収容しそして所望のマニホールドを与えるための端部ブロック17がある。電極スペーサー18は端部ブロック17に隣接して配置され、そして電極スペーサー18を通り抜ける液体の乱流を生じさせるスクリーン19を含んでいる。イオン透過性膜20は電極スペーサー18の周辺21にシールされている。柔軟性材料製のスペーサー22はスクリーン24を含んでいる。スペーサー及びスクリーン24は、本発明の電気脱イオン化装置の濃度低減化区画室をなしている。本発明の濃度低減化区画室は、イオン透過性膜26、硬質材料製スペーサー28及びイオン透過性膜30からなる。イオン透過性膜26及び30はスペーサー28の両面上でスペーサー28の周辺32にシールされている。混合された交換樹脂ビーズ34は、リブ(図示せず)を含む中央スペース内に収容され、そして膜26及び30によってその中に保持されている。段階12内で精製されるべき液体は、スペーサー22及び28、及び膜26及び30からなる少なくとも一つのユニットを通過される。スペーサー2

2、28、及び膜26、30からなるユニットは、段階12内に合理的な液体流通量を与えるために普通は約5〜100回繰り返される。柔軟性材料製のスペーサー38及びスクリーン24とイオン交換膜40は、端部濃厚化区画室をなしている。電極スペーサー42は電極11を収容している端部ブロック44に隣接して配置される。端部板50は、端部ブロック電極アセンブリの、電極スペーサー42に接する側と反対の面上に隣接して配置される。ボルト56、58及び60ならびに第4のボルト（図示せず）は、装置要素を所定位置に保持するために装置10の全長にわたって延在している。

図2を参照すると、種々の区画室中の液体の流路が説明されている。示されているのは2段階装置であるが、単一または多段階装置も同様に使用されうる。精製されるべき液体は入口62に入り、濃度低減化区画室28を通過し、次いで第2の濃度低減化区画室28を通されて、出口64から回収される。濃度低減化区画室内の液体流動は、各段階において一方向であってよいことは理解されるべきである。また液体は各段階において一つよりも多くの濃度低減化区画室を流通するようにされる。さらには、濃度低減化区画室からの液体希釈剤をいくつかの流れに分割し、次いで第2の組の濃度低減化区画室に通過させることができる。濃度化用液体は入口66を介して、濃厚化区画室22内に、次いで出口68を通して抜き出される。液体電解質は、入口70から電極区画室19及び42内を循環され、そして出口72を介して放出され抜き出される。

図3を参照すると、電極スペーサー67は電解質入口70、電解質出口72、及びそれを通ずる液体の乱流を起こすためのスクリーン90を含む。

図4を参照すると、柔軟性材料製のスペーサー、例えばスペーサー38は、乱流液体流を生じさせるために中にスクリーン95を配置したスペーサー38の内部に液体流通を与える液体入口66と液体出口68を含んでいる。出口64は隣接する濃度低減化区画室中への液体の通過を許容し、そして入口62は隣接する濃度低減化区画室からの液体の取出しを許容し、スペーサー38中に形成されている濃厚化区画室中の液体と精製液体を混合させることがない。

図5及び6を参照すると、本発明の濃度低減化区画室の構造が詳しく示されている。濃度低減化区画室は、膜質スペーサー（例えばスペーサー28）と、アニ

オン透過性膜30及びカチオン透過性膜26を含んでいる。本発明に有用なスペーサーの1タイプは、「デブリーション・コンパートメント・アンド・スペーサー・コンストラクション・フォー・エレクトロダイオニゼーション・アパラタス」と題して1988年5月31日に発行された米国特許第4,747,929号の主題であり、その教示事項はここに参照のため導入される。イオン交換物質34は、膜26及び30、壁105及びリブ99によって形成されたサブ区画室内に収容されている。膜26及び30は、それらの全長にわたって壁105及びリブ99に対してシールされている。膜26及び30は、膜質スペーサー28の周辺に対してもシールされており、個々のサブ区画室98が相互に有効に隔離される。精製されるべき液体は入口にそしてサブ区画室98中へ入り、サブ区画室においてそれは電圧に付されてアニオンを膜30を介してそしてカチオンを膜26を介して通過させる。精製された液体は次いで出口102及びスペーサー出口を経て通過し、スペーサー出口において、それは図2の説明に従って捕集される。

本発明の一面において、精製されるべき液体は、有機物のような特定の汚染物質を除去するために、電気脱イオン化段階に先立って予備処理されてもよい。軟化剤・スカベンジャー系を採用することができ、その系において軟化剤は特定のイオンを除去するためのカチオン交換樹脂及び/またはアニオン交換樹脂を含むことができる。スカベンジャーは、アニオン樹脂を汚染するタンニン類、フミン酸類、フルボ酸類及びリグニン類を包含する有機物のような汚染物質を除去するために、アニオン交換樹脂を含んでいてよい。イオン交換樹脂はブライン（NaCl）で効率的かつ簡単に再生されうる。しかしながら、予備処理段階の必要性が本発明による低交差結合のイオン交換樹脂及び膜の使用により著しく低減されうことは銘記されるべきである。

また本発明は、スカベンジャーを用いない電気脱イオン化応用、例えば「エレクトロダイオニゼーション・アパラタス・アンド・モジュール」と題して、1990年9月11日に発行された米国特許第4,956,071号に記載されているもののような、極性反転系における、電気脱イオン化応用のために殊に良く適しており、上記米国特許の開示全体はここに参考のため導入される。極性反転系は、高割合の二価不純物イオン種について機能するので、ここに記載されてい

る膜/樹脂改良品を備えた系の使用の利点は、そのような装置の性能をさらに増長するように作用するであろう。

低交差結合（シリカ及び多価イオンのため）または低選択性（タイプII）樹脂（多価「小」アニオンのため）の使用による改善された性能は、本発明の一面において、水素または水酸化物イオンに比較しての、被除去イオンの相対的移動に関係している。

大きな多価の陽イオン化されてそして高度に水和化されたイオン（すなわちカルシウム、硫酸塩及びシリカイオン）は、高度に交差結合されるか、または高選択性である樹脂及び膜を介して移動するのが困難である。従って、電気脱イオン化においては、これらの成分の存在によって、樹脂及び膜がより高い電気抵抗を示すようにされ、それによって、より小さい低選択性のイオンと同一速度でこれらの成分を除去するには、より大きな電圧勾配を必要とする。この現象はこれらの成分の除去に対して有害でないように見える（なんとすれば、あたかもこの問題に対する明白な解決はモジュールを横切った電圧を上昇させ、それにより高い電気抵抗を克服することであるように見えるので）けれども、高度交差した、または高選択性の樹脂を使用するモジュールについては、電圧の上昇はこれらの成分の改善された除去に最小の効果を与えるだけにすぎないことが見出された。この理由は、セル中での約3ボルトよりも大きい電圧において、濃度低減化流の水が水素と水酸化物のイオンに分かれることである。高度に交差結合された樹脂については、水素及び水酸化物のイオンは、樹脂及び膜中でこれらの成分よりもはるかに導電性である。かかる効果の結果は、電圧の上昇が、所望の成分を除去するよりも新たに生成される水素及び水酸化物のイオンのより多量の移動のために単に作用するにすぎないということである。

置くべきことに、この効果は低度の交差結合の、または低選択性樹脂を使用するときには軽減されることが発見された。この理由は、樹脂のコンダクタンスが、水素及び水酸化物のイオンに相対して、被除去成分に対してより都合がよくなることにある。従って、低度交差結合または低選択性樹脂を含んでいる電気脱イオン化装置において、イオンの移動は、水分解の生成物よりもむしろ除去されるべき成分を助長する傾向がある。

本発明に関連して使用されうる樹脂の中でも下記のものがある：

アニオン樹脂

製品	樹膠交差結合率 (%)	直径 (μ m)	水分 (%)	イオン交換容量 (meq/ml)	気孔性 タイプ
Dow 550A (タイプ I)	6	520-620	44-55	1.1	ゲル
Puro-lite A-300 (タイプ II)	6	300-850	40-45	1.5	ゲル
Puro-lite A-450 (タイプ I)	4.5	300-850	48-57	1.3	多孔質
Mitsubishi PA306 (タイプ I)	3	300-850	66-76	0.8	多孔質
Dow Dowex 1×2	2	180-425	65-80	0.6	ゲル

カチオン樹脂

製品	樹膠交差結合率 (%)	直径 (μ m)	水分 (%)	イオン交換容量 (meq/ml)	気孔性 タイプ
Dow Dowex 650C	8	600-700	46-51	1.9	ゲル
Dow Dowex XFS-43279	6	297-420	47-57	1.3	ゲル
Dow 50W-X4	4	300-850	57-67	0.6	ゲル

チャンネルの頂部及び底は流体源へ接続され、樹脂内を流体を流動させて試験前にそれを洗浄するようになっている。対向する白金黒付き白金電極の対を、樹脂チャンネルがそれらの間に配置されるように樹脂チャンネルの対向側面に配置した。電極は直流源へ接続した。

3. 一旦調製された各樹脂試料をASTMタイプI試験級の水0.5ないし1.0Lを用いて水洗した。タイプIの水は約0.06 μ モル/cmの比コンダクタンス、約16.6 M Ω /cmの比抵抗及び約60分の過マンガン酸カリウム還元時間を有する。水洗工程は、残留塩が樹脂から除去され、かくしてそのような塩が樹脂の抵抗測定を妨害することがある可能性を排除するようにする。

4. 樹脂を結めたセルが水洗されたならば、小さいDC電圧を電極を横切って印加した。電流は一定値(約0.100アンペア)にセットされ、もたらされる電圧を直接に測定した。各場合に、試験装置は、電圧リプルを1%未満に低減させるキャパシタンスフィルタリングを有する可変電圧供給源を用いた。

5. 電流及び電圧は所与の樹脂について既知であるか測定されたので、相対抵抗は、抵抗値が電圧割る電流に等しいとするオームの法則を用いて容易に決定された。

このDCコンダクタンス試験は、電流がチャンネルに含まれた樹脂を通過するときに水が分解されそれにより被試験溶液に水素及び水酸化物イオンが増加されるので、一時的で変り易いことが、指摘される。そのような水分解は水素及び水酸化物イオンの濃度を増加させるので(及び樹脂の抵抗測定への妨害を増加させるので)、抵抗測定は、電流が最初に印加された後に迅速に行なわれる。さらには、別個のまたは再調製された樹脂試料が、先行実験からもたらされる水分解からの妨害を避けるために、各印加電流値について必要とされる。

下記表は、0.100アンペアの印加電流における相対電気抵抗を示すものである。

上記樹脂は、一般に、多様な官能基を加えることができるジビニルベンゼンで交差結合されたポリスチレンマトリックスからなる。タイプI樹脂は、CH₃N(CH₃)、C1官能を含む、他方タイプII樹脂はCH₃NC₂H₅OH(CH₃)、C1官能を含む。低度交差結合または低選択性樹脂からもたらされる増大された性能は、種々のイオン型の種々の樹脂のDCコンダクタンスを計測することにより測定された。DCコンダクタンスは、以下に記載の試験装置及び方法を用いて計測された。

イオン交換樹脂は、設計によって、電流のすぐれた導体であるので、種々の型の多様な樹脂の相対的電気抵抗を測定することが可能である。測定はアニオン及びカチオン交換樹脂の両方について実施することができ、そして樹脂は、ビーズ、膜及び繊維を含む多様な形態であってよい。偏用導電度ブリッジ法とは異なり、ここに記載される方法は、交流ではなく、印加直流を用いる。

ここに記載される試験方法は、実際の電荷移動を測定し、単にイオンの共鳴を測定するものではないと信じられる。交流を用いる導電度ブリッジ法と異なり、本方法は、イオン交換材料を用いる電気脱イオン化装置におけるより正確かつ真実の電気抵抗試験を与えるものと信じられる。

DCコンダクタンス試験は下記のように実施された:

1. イオン交換材料の試料を種々の塩溶液と接触させることにより種々のイオン型に調製した。これらの溶液は、例えばNaOH、HClまたはNaClの4~5%溶液からなる。(シリカ型への樹脂予備処理については、樹脂は水酸化物型にまず負荷され、次いでけい酸ナトリウム溶液で処理された)。単一イオン型比較抵抗試験については、同じロットの試薬塩溶液を各被試験試料について使用した。すべての試験用溶液は前以って調製され、そして試験前に室温に達するようにされた。イオン交換樹脂のための典型的な予備処理及び調製方法は当分野で周知である。これらの試験の目的のために、米国材料試験協会(ASTM)の方法D2187のガイドラインに従った。

2. 各樹脂試料の約3 cm²を試験セル中に置いた。そのセルは樹脂を収容した閉鎖チャンネルを有する透明プラスチック枠からなっていた。そのチャンネルは約4.5インチの高さ、0.5インチの幅そして0.08インチの深さであった。

樹脂タイプ	樹脂型	列記の型における 相対的抵抗
タイプIアニオン 4%交差結合 (Puro-lite A-400)	水酸化物 シリカ 硫酸塩 塩化物	1 1.88 0.91 0.86
タイプIアニオン 4.5%交差結合 (Puro-lite A-450)	水酸化物 シリカ 硫酸塩 塩化物	1 3.64 ⁽¹⁾ 1.10 0.93
タイプIアニオン 6%交差結合 (Dow 550A)	水酸化物 シリカ 硫酸塩 塩化物	1 BDL ⁽²⁾ 2.35 2.28
タイプIIアニオン 6%交差結合 (Puro-lite A-300)	水酸化物 シリカ 硫酸塩 塩化物	1 BDL ⁽²⁾ 1.09 0.89
カチオン 4%交差結合 (Puro-lite C-450)	水素 カルシウム ナトリウム	1 1.53 1.31
カチオン 6%交差結合 (Dow XFS-43279)	水素 カルシウム ナトリウム	1 1.76 1.44
カチオン 8%交差結合 (Dow 650C)	水素 カルシウム ナトリウム	1 2.13 1.52

(1) 4. 5%交差結合タイプIアニオン交換樹脂についてのシリカ型での相対抵抗は、さらに低い電流密度での測定データから外挿された。

(2) 「BDL」を付けた値は、検出限度以下の値を表す。

表に示されたように、アニオン樹脂の場合に、より低い交差結合が、水酸化物と相対的にみて成分イオンのコンダクタンスを与える。事実、約4~6%以下の交差結合では、塩化物及び硫酸塩は水酸化物よりも実際に移動するようである。樹脂において交差結合が4~6%から3~4%になるとシリカは水素と比較して2倍以上移動するようになる。6~8%交差結合樹脂のシリカ移動は、おそらく水酸化物移動が非常に大きいので、検出限度以下であった。DCコンダクタンス試験は樹脂だけについて実施されたけれども、そのような樹脂から作られた膜は同様な様式で作用するものと期待されることが指摘される。

低交差結合または低選択性樹脂の使用に対する追加の副次利益は、それらの絶対的コンダクタンスも改善されることである。従って、例えば4%交差結合アニオン交換樹脂を、横切つての所与量の電流通過については、動力消費が約50%低められる。この値は、樹脂のタイプ及び交差結合度が変わるにつれて、変動することになる。

濃度流中の高速度及び/または高pHは、対象とする成分の除去をさらに増進するのに使用される。さらには、性能増強は、ACオーバーレイの使用に伴って見出された。全ての場合に、このようなプロセス変更は、成分(例えばシリカ)が樹脂及び膜を通り抜けた後に、濃度流中へより迅速にその成分を放出する効果をもつと信じられる。高速度は、「膜の濃度液側と濃度溶液本体との間の物質移動を速度を向上させそれによりシリカ移動を改善すると信じられる。高pHはシリカが膜から濃度流中へ移行するときにそれをイオン化された形に維持すると信じられる。高pHは、希釈化流中で必要であるようには見えないが、その理由は樹脂の電気再生が、流れの本体のpHに関係なく、樹脂を水酸化物型に維持するようであるからである。もし濃度流が高pHであるならば、おそらくシリカの放出は、拡散によるのと同様にイオンの生じるので、高速度が重要であるとは考えられない。本発明によるACオーバーレイの使用は境界層におけるシリカのような成分の拡散を改善する傾向があり、また高速度及び/または高pH条

子が上記物質種を制御しているものと信じられる。隔膜または樹脂中の交差結合の程度が低減するにつれて、樹脂の空隙水含量が増加するようになり、そして樹脂の内部荷電密度が低下することになる。空隙水含量の増加は、樹脂の分子多孔性の増加に対応し、隔膜または樹脂を介しての成分の移動を防ぐ物理的バリアー効果が低減される。他方、荷電密度の低下は、樹脂を通り抜けるイオンがそれに電気的に結合する可能性を低減させる。

さらには、樹脂のマクロ多孔性の増加は、増大した性能を与える傾向がある。この効果は、樹脂がより多孔質にされたときにもたらされる大きな樹脂表面積によるものと信じられる。

本発明によれば、低交差結合は、低選択性を有する樹脂、すなわち、いわゆる「タイプII」樹脂と、組合せられる。予想外にも、低減した交差結合と共に低減した選択性を付与することにより、タイプII樹脂は、硫酸塩のような高荷電物質種を供給水流から除去するのに殊に効果的であることが見出された。対照的に、慣用(タイプI)樹脂は、一般に、そのような高荷電物質種の容易な移動を可能とするには高すぎる選択性を有する。

低交差結合イオン交換は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との不均質混合物であってもよく、あるいは装置の濃度低減室内に別個の樹脂層または帯域として存在してもよい。さらには、供給水から除去されるべき成分のタイプに応じて、低交差結合樹脂は、さらに慣用的な高交差結合樹脂と組合せて使用される。この場合に、高及び低交差結合樹脂は別個の濃度低減化区画室に含まれてよく、あるいはそれらは別個の電気脱イオン化段階に保持されてもよい。

高及び低交差結合の両樹脂が一揃に使用され、そして化学的攻撃の可能性が存在するときには、低い交差結合の樹脂はより化学的損傷を受け易いので、低い交差結合の樹脂の上流により高度に交差結合された樹脂を配置するのが好ましい。従って上流により高度に交差結合された樹脂を配置することにより、このような樹脂は、プロセス流が低交差結合樹脂と接触する前に供給水から成分を除去し、かくして低交差結合樹脂を化学的攻撃から防衛するように図能しうる。

あるいは、汚染の可能性が存在するときには、低交差結合の樹脂を上流に置いて、プロセス流が高交差結合樹脂と接触する前に供給水から汚染物質を除く、か

件において水素及び水酸化物イオンと比較して目的成分のコンダクタンスを高める傾向もある。

上記に加えて、濃度化区画室中のスクリーンの代りにイオン交換樹脂床を置き換えることにより、さらなるプロセス増強が達成される。従って、結果の装置は、アニオン交換膜とカチオン交換膜との間に配置されたイオン交換樹脂からなる少なくとも一つの濃度化区画室を含む。濃度低減化区画室におけるように、樹脂を充填された濃度化区画室は、100%アニオン交換樹脂、100%カチオン交換樹脂、またはそれらの樹脂の混合物を含む。さらには、濃度化区画室の樹脂床について選定された特定のアニオン対カチオン樹脂の比は、相隣れる濃度低減化区画室の樹脂の比と同一であっても相異なってもよい。イオン交換樹脂床で充填された濃度化区画室の使用はイオンコンダクタンスを改善し、それによりシリカ及び同様な不純物の除去を増長することが見出された。

上記のプロセス改良は、全体的精製レベルに関して及び装置の電気抵抗の低減における両方で装置性能を増強する傾向がある。

上記に鑑み、従来電気脱イオン化装置において使用されてきたものよりも低い交差結合度を有するイオン交換樹脂が、ここでは使用される。約8%と約10%の間の交差結合及び約45%の水分含量を有する慣用の、または高交差結合カチオン樹脂を用いる慣用システムと異なり、本システムは約2%と約6%の間の交差結合及び約50%と約70%の間の水分含量を有するカチオン交換樹脂を用いる。同様に、慣用システムは約6%と約8%の間の交差結合及び約45%の水分含量を有する慣用の、または高交差結合アニオン交換樹脂を用いるが、本システムで使用するアニオン交換樹脂は、約1.5%と約4%の間の交差結合及び約50%と約80%の間の水分含量を有する。

従来用いられたそれらの樹脂よりも低い交差結合を有するイオン交換樹脂を採用することにより、本システムは、シリカ、硫酸塩、カルシウム、重金属イオン、極性の、及びイオン化された有機物のような、大きな、高度に水和された、または大きく荷電された物質種の除去を、現在使用されているシステムよりも大きく増進させる。

何らかの発明の理論に束縛されることを望まないが、膜バリアー拡散以外の因

くして高交差結合樹脂を汚染から防衛するように機能させるのが好ましいであろう。

本発明の電気脱イオン化装置において使用されるイオン交換膜も、低交差結合樹脂を含み、その膜を介してのイオン及び極性化合物の移動が、樹脂床を介してのそれらの成分の移動と同様となる。

本発明の装置の膜は、不均質または均質形態のいずれでもよい。不均質膜は、イオン交換樹脂の小粒子の懸濁物をバインダーと組合せるキャストリング法を用いて製造される。そのような膜は、その膜を作っている樹脂のものとはほぼ同じ交差結合及び水含量を有する。対照的に、均質膜は、重合と交差結合とが膜製造中に起こる、より直接的な方法を用いて製造される。そのような膜は、所与の水含量について、不均質膜と比べて、より高い交差結合を有する傾向がある。従って、約30%と約70%の間の水含量を有する樹脂を含む膜については、均質膜は、約45%と30%の間の交差結合を有するであろうが、同様な水含量を有する不均質膜はわずかに約8%ないし約2%の交差結合を有するであろう。

本発明の膜は、アニオン交換樹脂、カチオン交換樹脂またはこれらの組合せからなっている。そのような樹脂の組合せからなる膜は業界において中性膜と称されている。中性膜は本発明において、殊に、装置が濃度低減化モードで運転される応用において、有用である。

スケーリングが問題となりうる連続式電気脱イオン化装置とは異なり、濃度低減化法は装置内でのスケーリング傾向を著しく低減させることができる。慣用電気脱イオン化モードにおいては、アニオン及びカチオンの移動は電流によって生じる。イオンはイオン交換樹脂上の反対に荷電した官能基へ引き付けられ、次いで樹脂によってイオン交換膜を介して濃度流中へ移行させられる。低流動、低電圧及び高電圧の条件下では、樹脂も水素イオン及び水酸化物イオンによって連続的に再生され、それにより、濃度低減化流中の精製水の連続的流れを可能とする。水の分解副生物は樹脂が望ましくないイオンを連続的に収受するようにするので望ましいものであるけれども、硬水の場合には、カルシウム及びマグネシウムが溶液から析出しそれにより固形物スケーリングを生じさせることがある。この問題は、カルシウム及びマグネシウム(硬度)のイオンのみが濃度流中

で濃厚化される「輸送濃度低減モード」で改良装置を運転することにより削減ないし排除される。この装置は、慣用電気脱イオン化装置と、アニオン交換膜の代りに中性膜を用いること、そして装置に低交差結合カチオン交換樹脂を充填すること、において異なる。この装置は、カルシウム及びマグネシウムのイオンを慣用システムにおけるように、その膜を介して通過させる。

上に示したように、中性膜は低交差結合のアニオン交換樹脂と標準的交差結合のカチオン交換樹脂との混合物から構成される。適切な樹脂比において、小さいまたは弱く荷電されたアニオン及びカチオンは膜を通過させられるが、硬度イオンはそれらの硬度イオンに対して高親和性を有する樹脂によって部分的に排除される。

樹脂ビーズ混合物及びカチオン交換膜における低交差結合樹脂の使用により、硬度イオンの移送は増加され、そして水分解が低減されるが、その理由は、標準的な交差結合の樹脂及び膜としてはるかに低い移動抵抗があるからである。高交差結合カチオン樹脂が中性膜を形成するためにアニオン樹脂と組合せて使用されるときには、小さいイオンの両方向の移動が優先的に起こる。これは濃度低減化区画室の水分解が同じく低減されるという状態を生じさせるが、その理由は濃度低減化液の硬度がナトリウムイオンによって部分的に置換され、そしてまた濃度低減化区画室は著しい水分解を生じさせるのに十分な裕度とならないからである。

樹脂及び膜の組合せの適切な選定によって、同じような方法は高度に荷電された、及び/または大きなアニオンまたはカチオンの分離を行なうのに使用される。

大きな移送速度は、その他の除去技法単独でまたはそれを低交差結合樹脂と組合せることにより、達成される。ACオーバーレイ、pH調整、及び濃厚化液速度を含む種々の改良方法が発見され、以下の実施例に非常に詳しく記載されている。さらには、一定ビーズ寸法樹脂、有機物の上流紫外線分解及び極性反転の使用を含む慣用方法によると同様な改善された結果を得ることができる。

低交差結合のイオン交換樹脂の使用は上記のように多くの利点を有する電気脱イオン化装置を与えるが、低い交差結合度を有する樹脂は若干の欠点を示すこと

を認識すべきである。しかし、低交差結合樹脂の限界を適正に理解することにより、電気脱イオン化装置は、欠点の効果を最小化し、そしてそれに関連した何らかの問題を大きく回避するように設計される。

低交差結合樹脂の欠点の中でも特記すべきことは、そのような樹脂は一般に高い交差結合の樹脂よりも低い強度を有することである。化学再生タイプのイオン交換のためには、この低い樹脂強度は重大欠点であるが、しかし電気脱イオン化及び関連技術のためには樹脂の移動は必要とされず、従って機械的強度は論点とならない。

また低交差結合樹脂は化学的攻撃に対して抵抗性が低い。これは酸化剤を含む供給水の処理において著しい欠点である。しかし、高交差結合及び低交差結合の両方の樹脂を、その高交差結合樹脂を低交差結合樹脂の上流で使用する前述のようなシステムについては、化学的攻撃は著しい論点とならない。

さらなる觀察事項は、低交差結合イオン交換樹脂を用いる膜が透過選択性が低いことである。ほとんどの応用のために、このことは、膜が所望の性能を与えるためにはなお十分に透過選択性であるので、著しい問題とはならない。しかしながら、ある種の食品、化学品及びリサイクル応用のためには、低交差結合樹脂使用膜の低透過選択性は論点となることがあろう。その場合には、低交差結合樹脂の高交差結合の膜と共に使用して、それにより膜透過選択性による問題を回避することができる。さらには、除去されるべき物質種に応じて、低交差結合のアニオン樹脂及び膜は高交差結合のカチオン樹脂及び膜と共に使用されてよく、例えば、もし所望されるならば、それによりカチオン性物質種に対する増大した透過選択性を与えることができる。

最後に、低交差結合樹脂は、低選択性を有することが知られている。この性質は、回分式イオン交換システムと異なり、プロセス水の平衡濃度は、イオンが系から連続的に除去されている故に、重要な考慮事項とならないから、利点になる。むしろ、移動速度がより重要になり、そしてこれは樹脂の低透過性により増大される。

現時点で、ほとんどの電気脱イオン化装置は、装置への動力供給が供給水抵抗の変動が生じるときに一定電圧を維持するように電流負荷を増加または減少させ

る「定電圧モード」で運転されている。そのような運転は装置のための電流必要量を最適化するように作用し、かくして装置を最も電気的に効率的な方式で運転されるようにさせるが、そのような運転モードは、供給プロセス流中の汚染物質濃度が減少したときに望ましくない効果を生じさせる。

前述のように、ボイラー供給水の場合には、供給プロセス流からシリカを除去することがしばしば必要である。供給プロセス流の品質に対する改善（すなわち、低汚染物質濃度の結果としてのより高い抵抗）は、驚くべきことに製品流の品質の著しい低下をもたらすことが見出された。何らかの理論に裏付けされる意図はないが、プロセス流の抵抗が著しく低下するときには慣用電気脱イオン化装置の電力供給は装置を横切っての一定の電圧降下を維持するために著しい電流出力の低下を償うものと信じられる。この電流低下はシリカをイオン交換樹脂から解放されるようにし（「シリカスパイク」と一般に称されている条件）、それにより製品流中に許容しえないシリカ濃度をもたらす。シリカスパイクの結果としての製品流中のシリカの濃厚化は、許容する濃度に戻るまで長時間を要するのがしばしばである。

対照的に、装置が「定電流モード」で運転されるならば、シリカスパイクの可能性が除去され、電流効率の僅かな損失が伴うだけである。殊に、本発明電気脱イオン化装置は、その電力供給を定電流水準を与えるように設定して運転されることができ、その水準は装置がその最悪ケースの低純度プロセス流のために運転されるであろう水準である。換言すれば、装置は、最高と思われる抵抗あるいは最も高いと予測される不純物濃度を有する供給プロセス流のために使用される電流水準で運転される。装置は定電流モードに維持されるので、もし供給プロセス流中の汚染物質濃度が低減すると、電流の降下が生じそしてシリカスパイクが起生しないことになる。

定電流モード運転のかね合いは、供給プロセス水の品質が予想されたものよりも良い時に装置が必要とされるよりも多くの電流を用いそれによりある程度の不要な水分解をもたらすことである。そのような水分解の唯一の望ましくない効果は、電流の少しの浪費である。シリカスパイクに伴う著しい問題（すなわち、不純物濃度が望ましい水準にまで戻るまでのプロセス流の実効的損失）と比較

して、定電流モード運転により潜在的に浪費される少量のエネルギーは無視される。

本発明がここに記載された個々の段階及び形態のみからなる装置に限定されるべく意図されていないことは、明記される。むしろ、本発明は単独でも、あるいは業界公知の任意の数のその他の液体精製もしくは分離システムまたは方法と組合せても使用される。

例えば、本発明は、本発明装置の上流または下流で有機物質種を駆逐するためにUV光源と組合せて使用される。逆浸透装置と組合せての本発明の使用も同様に意図されている。この組合せは、供給流から大部分のNaCl及びコロイド状シリカが除去されてしまうシリカ除去が促進されそして逆浸透装置はそのような除去の達成に使用されるので、殊に望ましい。さらには、本発明は、イオン交換ポリッシングカートリッジがより清澄な供給物について使用されるとき、あるいは前述の米国特許第4,956,071号に記載されているもののような極性反転技術使用の液体処理システムで使用されるとき、より長い寿命を有する傾向があるので、イオン交換ポリッシングカートリッジのための予備処理段階として使用するのに良く適している。さらには本発明は、スタックの少なくとも一段階が慣用電気脱イオン化段階からなる多段階電気脱イオン化スタックの少なくとも一つの段階として使用するために目ざされている。

実施例

以下の実施例は、本発明を限定することなく説明することのみ意図されている。

第1の実施例においては、単位膜面積当たりのシリカ除去についての変現は、アニオン樹脂のタイプ、アニオン膜のタイプ、濃厚化液の速さ、濃厚化液のpH及びACオーバーレイの存在、を包含する。印加電圧、温度、イオン組成、濃度低減化流動、及びシリカ濃度を包含するがこれらに限定されないその他のパラメーターも試験結果に影響を与えるけれども、これらは試験において変化されなかった。シリカ除去速度は温度及びシリカ濃度が増加するにつれて、イオン濃度及び濃度低減化液流動が低減するにつれて改善することが示された。これらの効果は、全てのその他の典型的イオン性汚染物質に類似であり、従って予測されない結果ではない。

実施例1: シリカ除去

この実施例は低交差結合アニオン交換成分、高い濃厚化液流動及び/またはpH、及びACオーバーレイの存在を用いての本発明の電気脱イオン化装置で得られた改善された分離効率を説明する。

試験条件

すべての試験は、一つのセル対当り約5ボルトのDCを用いた。この電圧は、1%未満のリップルにフィルターされた可変動力源により印加された。すべての場合に、電圧は固定されそして電流を変動させた。ACオーバーレイを使用した場合には、DC電圧のほぼ10%の振幅の500kHz周波数を印加した。

供給物は、別に記載されない限り、約8ppmのNaCl及び1~3ppmのシリカを含んでいた。装置は、室温及び公称濃度低減化液流動速度で運転され、13インチの通路長さを有した。若干の場合に、26インチ通路長さからのデータを26インチのモジュールで得られた分別通過の平方根を採ることにより13インチ流動路へ平準化した。すべての場合に、製品抵抗は16~17、5メガオーム-cmであった。

低い濃厚化液速度は、80%の回収率で再循環なしで得られた速さであった。高い速度は、公称濃厚化液速度の3~4位でポンピングすることにより再循環を用いて得られた。装置の水回収は、特記のない限り、80%に固定された。低い濃厚化液及び/または濃度低減化液のpHは5.5から7まで変った。高pH条件は9.5~11のpHで生じた。

すべての場合に、6~8%交差結合ゲルカチオン樹脂を用いた。カチオン膜は標準的(8%交差結合)カチオン樹脂から作られた。

上のデータから明らかなように、試験されたすべての条件下で、装置でのタイプI低交差結合樹脂及び膜の使用は、増加されたシリカ除去をもたらした。樹脂のタイプ、膜の交差結合及び樹脂の交差結合の各々は、装置の性能に著しい影響を与えるようであった。プロセスのパラメーターについては、濃厚化液中の高pHはシリカ除去に大きな影響を与えた。高い濃厚化液pHの条件の下では、濃度低減化液中のpH、濃厚化液の速さ及び水回収率は、ほとんど影響を与えない。しかし、低い濃厚化液pHでは、大きな濃厚化液の速さは、シリカ除去を著しく増した。ACオーバーレイの使用は高速度及び高pH条件についてプロセス性能を最も著しく改善した。

さらには、樹脂の交差結合の関数としてのシリカ除去百分率が得られ、そのデータが図7に示されている。図7において、データの点は、13インチ流動路、低交差結合タイプI膜、濃厚化液流中の高速度、低pH及び無ACオーバーレイで装置を用いて得られた。さらに各場合に、93~97%の水回収があった。この図から明らかなように、シリカ除去の百分率は、樹脂の交差結合と逆に変化した。

実施例2: 硫酸塩除去

この実施例は、低交差結合アニオン交換膜、タイプIIアニオン交換樹脂、イオン交換膜充填濃厚化セル及び極性反転を利用した本発明の電気脱イオン化装置で得られる改善された分離効率を説明する。

試験条件

すべての試験は、一つのセル対当り約3または6ボルトのDCを用いた。この電圧は1%未満のリップルのフィルターされた可変DC電圧電力源で印加した。すべての場合に、電圧を固定し、電流を変動させた。極性を規則的15分サイクルで反転させた。

供給物は、それ以外の表示をしない限り、Na₂SO₄をNaClと共に含み、500~525マイクロモルを生じさせた。装置は13~15°C、公称濃度低減化液流動速度で運転され、そして二段階を有し、それぞれが13インチ通路長さを保持していた。供給物pHは5.0ないし5.3で変動した。装置水回収は67%に固定された。濃度低減化液の速さは公称流量に固定された。ACオーバーレイは使用しなかった。

表1: シリカ除去

試験	アニオン樹脂 交差結合	アニオン樹脂 タイプ	アニオン膜 交差結合 (タイプI)	濃厚化液 速さ	濃厚化液 pH	AC(kHz) オーバー レイ	シリカ除去 %
1	高	I	高	低	低	なし	63
2	高	I	低	低	低	なし	65
3	高	I	低	高	低	なし	86
4	高	I	低	低	高	なし	92
5	高	II	低	低	高	なし	63
6	低	I	低	低	低	なし	70
7	低	I	低	高	低	なし	95
8	低	I	低	低	高	なし	98
9	低	I	低	高	高	なし	98
10	低	I	低	高	高	なし	98 ⁽¹⁾
11	低	I	低	高	低	なし	95 ⁽¹⁾
12	低	I	低	低	高 ⁽²⁾	なし	98
13	高	I	低	低	低	500	80
14	低	I	低	高	高	500	99
15	低	I	低	高	低	500	98
16	低	I	低	低	低	500	75

(1) 93~97%装置水回収率を含んでいた。

(2) 濃度低減化及び濃厚化の両液において高pH。

前の実施例と同様に6~8%交差結合されたゲルカチオン樹脂を用いた。カチオン交換膜は標準(8%交差結合)カチオン樹脂から形成された。

表Ⅱ：硫酸除去

試験	供給物濃度 (ppm)	Na ₂ SO ₄ 濃度 (%)	アニオン交換樹脂タイプ	アニオン交換結合	セル電圧 (V)	硫酸除去率 (%)	Na ₂ SO ₄ 除去率 (%)	電流効率 (%)
17	500	237	I	低	6	66	65	60
18	500	237	II	低	5	72	83	77
19	525	75	I	低	3	56	68	60
20	525	75	II	低	3	58	99	67

高速度であり、8.3%回収での低pH流、電流が0.31アンペアであり、そして供給流が1685ppbのシリカ濃度を含む条件下で運転した。これらの条件下でシリカ除去は94.6%であることが見出された。

所与のモジュール設計については、規定の範囲内の供給物シリカ及び回収率において、典型的なシリカ除去百分率のレベルは実質上一定にとどまることが示された。従って、上記のデータは、非充填式濃厚化区画と比べて、樹脂充填濃厚化区画の使用がシリカ除去の著しい改良を与えることを示す。

実施例4：定電流モード運転

この実施例は電気脱イオン化装置を定電流モードで運転することによるシリカスパイクの排除を説明する。

試験条件

高度に交差結合されたアニオン及びカチオン樹脂の混合物を充填した濃度低減化区画を有するモジュールを、試験床として構成した。これらの樹脂のそれぞれは、均一なビーズ寸法を有していた。モジュールの濃厚化区画はスパーサーとして非充填スクリーンを含んでいた。アニオン膜は、低交差結合不均質膜であり、そしてカチオン膜は高交差結合不均質膜であった。流動経路は13インチに標準化された。

最初にシテテムを慣用定電圧条件下で運転し、その際に濃度低減化液流動速度は公称値のほぼ半分であり、そして濃厚化液流が低速度の90%回収率の低pH流であった。動力源は18ボルトで0.31アンペアの直流を供給した。これらの条件下で、3500ppbの初期シリカ濃度を有する供給流を精製して、76ppb及び15メガオーム-cmの抵抗を有する製品とした。

シリカスパイク効果を示すため、モジュールに高抵抗水を供給した。濃度低減化流への供給物は3200ppbのシリカ濃度を有した。15分後に、そして18VDCの定電圧を維持しながら、系の電流が0.17アンペアに降下した。製品は144ppbのシリカ濃度及び15メガオーム-cmの抵抗を有した。従って、系が定電圧モードで運転されるときには、モジュールへの不純物濃度の低減は製品中のシリカ不純物濃度を2倍近くにした。すべての場合に製品の抵抗は一定のままであり、それが試験による影響を受けなかったことを示している。

上のデータは、タイプII樹脂をタイプI樹脂の代りに用いると硫酸除去が増加しそして水分分解が減少したことを示している。

タイプIIの6%交差結合アニオン樹脂（このものはタイプIよりも、硫酸塩選択性が高らかに小さい）は、ヒドロキシルに相対する硫酸塩のコンダクタンスが、4%~6%交差結合タイプI樹脂とはほぼ同程度であった。従って、タイプIIへの官能基変化は標準交差結合度をもって、改善された移動をもたらした。

カチオン樹脂については、同様な関係が見出された。8%交差結合カチオン交換樹脂は、4%または6%の交差結合を有する樹脂よりも、はるかに水素移動をおこし易い。

実施例3：充填式濃厚化区画

この実施例は、アニオン交換樹脂を充填した濃厚化区画を有する電気脱イオン化システムを用いることによるプロセス流からのシリカ除去を増加する能力を説明する。

試験条件

対照として、高度に交差結合されたカチオン樹脂と混合された高水含量アニオン樹脂で充填された濃度低減化区画を有するモジュールを構成した。樹脂の各々は、均一なビーズ寸法を有していた。このモジュールの濃厚化区画はスパーサーとして非充填スクリーンを含んでいた。アニオン膜は低交差結合不均質膜であり、そしてカチオン膜は高交差結合不均質膜であった。流動経路は13インチに標準化された。

このモジュールを、濃度低減化流動速度が公称であり、濃厚化液が高速度の95%回収の低pH流であり、電流が0.27アンペアDCに標準化され、そして供給流が4000ppb（10億分の4000部）のシリカ濃度を含む条件下で運転した。これらの条件下で、標準化されたシリカ除去は88%であった。

第2のモジュールが構成され、そして濃厚化区画がスパーサースクリーンを有しないこと以外第1のモジュールと同様であった。むしろ、この区画はイオン交換樹脂混合物で充填されていた。この樹脂混合物は、上記特定の濃度低減化区画で用いられたものと同じであった。

この第2のモジュールを、濃度低減化液流動速度が公称であり、濃厚化液が

定電流モード運転の効果を示すために、上と同じモジュールを19VDC及び0.4アンペアで運転した。供給流は3500ppbのシリカ濃度を含んでいた。得られた製品は56ppbのシリカ濃度及び15メガオーム-cmの抵抗を有した。

次いでモジュールに高抵抗水を供給した。濃度低減化流への供給物は3400ppbのシリカ濃度を有していた。電流は一定の0.4アンペアに維持された。15分後、電圧を測定したところ、27.5VDCに増大したことが見出された。製品流は15メガオーム-cmの抵抗及び63ppbのシリカ濃度を有した。

上に示したように、定電圧モードの運転においては、供給物中の汚染物質の減少は、製品における著しいシリカ汚染物質濃度をもたらす。対照的に、定電流モードで運転されるときには、供給物中の汚染物質濃度低減は製品におけるシリカ汚染物質濃度の因循しない増加をもたらすだけである。

本発明の特定の特徵は若干の図面で示され、他のものにおいて示されていないが、これは単に便宜のためであり、なんとなれば各特徵は本発明によるその他の特徴のいずれかまたはすべてと組み合わせられるからである。

しかしながら、本発明の前記の記載は単にその説明的なものであること、及びその他の改良、具体化物及び均等物はその精神を説明することなく業界の熟練者には明らかであることは、了解されるべきである。

本発明の種々の目的は、一般的に、隔膜または樹脂を有する電気脱イオン化装置を用いそれによって隔膜または樹脂を横切った実質的な電圧の増大が弱くイオン化されたイオン、高荷電されたイオン、または大きくして高度に水和化されたイオンの移動の実質的な増加を生じさせるようにすることにより、達成される。上記のように、これは比較的低い交差結合を有するタイプIまたはタイプIIアニオン樹脂またはカチオン樹脂の使用によって達成される。業界の通常技術の人々によって、その他の隔膜及び/または樹脂のタイプが本発明と調和して置換または添加されることが了解される。例えば、本発明は、硫酸塩または金属イオンに対して比較的大きな選択性を有し、かくして水酸化物もしくは水素イオンに相対してこれらの物質種の移動が増長されるような樹脂を選択することを可能にする。

このように本発明を記載して、我々が請求しそして特許証によって確保しようとする欲するものは、下記である：

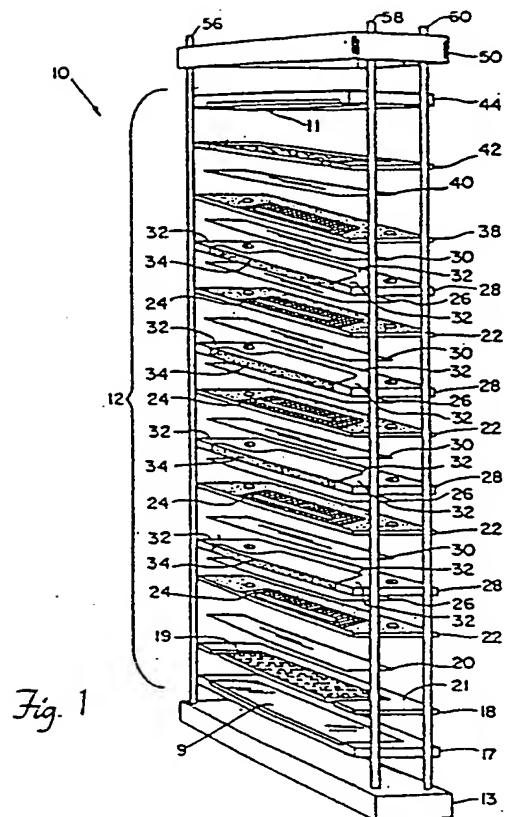


Fig. 1

Fig. 2

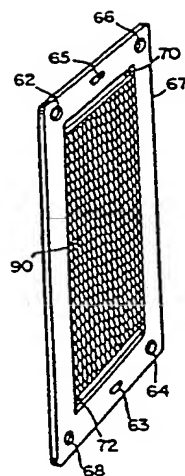
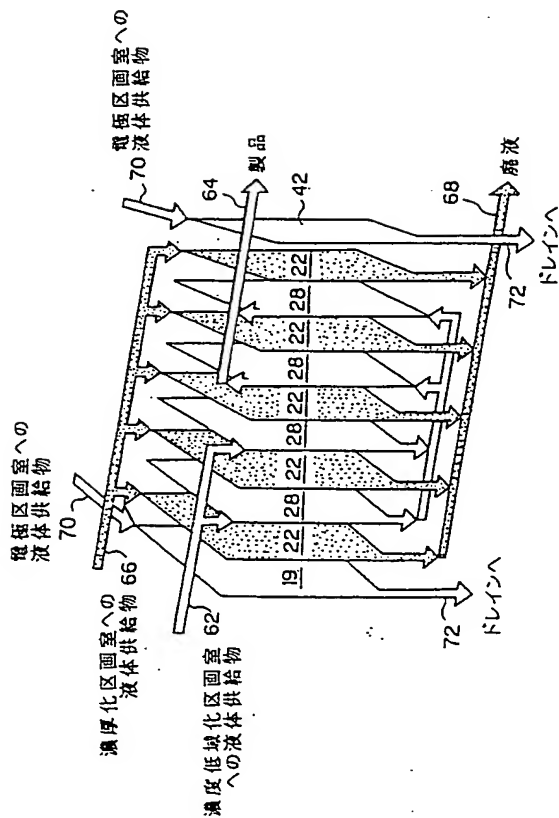


Fig. 3

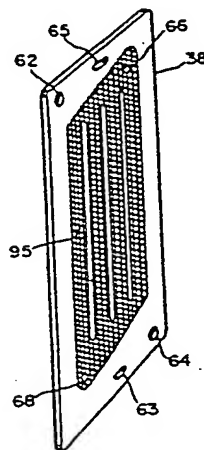
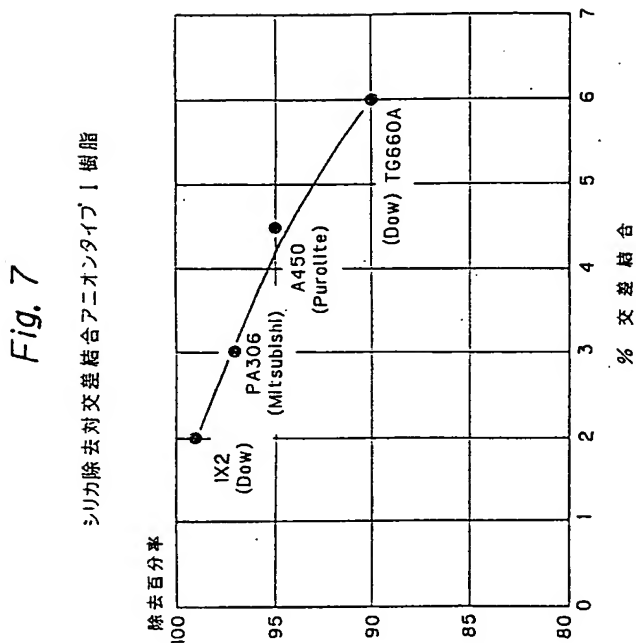
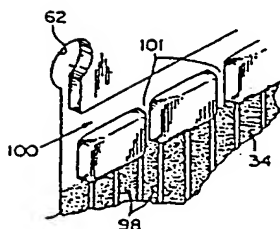
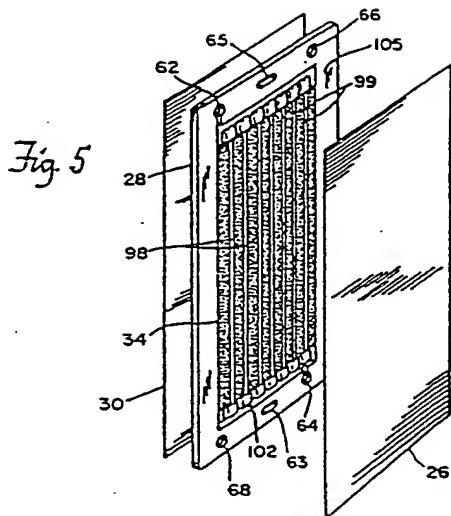


Fig. 4



補 正 書 の 翻 訳 文 提 出 書
(特許法第184条の8)

平成 5年 6月17日

特許庁長官 麻 生 波 殿

1. 特許出願の表示

PCT/US91/09403

2. 発明の名称

電気脱イオン化装置

3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国マサチューセッツ州01851-9926,
ローウェル, テクノロジー・ドライブ 10
名 称 アイオンビュー・テクノロジーズ・コーポレーション

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号
電 話 3270-6641~6646
氏 名 (2770) 井理士 湯 浅 恭 三

5. 補正書の提出日

平成 5年 2月25日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文

1通

請求の範囲

1. 少なくとも一つのイオン濃度低減化区画室に隣り合って配置された少なくとも一つのイオン濃厚化区画室を含み、そのイオン濃度低減化区画室がアニオン交換膜とカチオン交換膜との間に配置されたイオン交換樹脂を含み、それらの膜があるコンダクタンスを有する電気脱イオン化装置であって、該膜の少なくとも一方は、その膜を横切って流れる電流を2倍以下増加させるのに足りる膜を横切った電圧の増加にตอบสนองして、それを介しての大きなまたは高荷電のイオンの移動を、当量基準で、25%またはそれ以上増加させるように選択される上記電気脱イオン化装置。
2. 少なくとも一つのイオン濃度低減化区画室に隣り合って配置された少なくとも一つのイオン濃厚化区画室を含み、そのイオン濃度低減化区画室はアニオン交換膜とカチオン交換膜との間に配置されたイオン交換樹脂を含み、それらの膜があるコンダクタンスを有する電気脱イオン化装置であって、少なくとも一つの膜が低交差結合イオン交換樹脂を含む上記電気脱イオン化装置。
3. 少なくとも一つの膜はアニオン交換樹脂を含むアニオン透過性膜である請求の範囲1または2の電気脱イオン化装置。
4. アニオン透過性膜は約6%未満交差結合した樹脂を含む不均質膜である請求の範囲3の電気脱イオン化装置。
5. アニオン透過性膜は約30%と約40%の間で交差結合した樹脂を含む均質膜である請求の範囲3の電気脱イオン化装置。
6. 濃度低減化区画室内の樹脂がアニオン交換樹脂である請求の範囲3の電気脱イオン化装置。
7. 少なくとも一つの膜はカチオン交換樹脂を含むカチオン透過性膜である請求の範囲1または2の電気脱イオン化装置。
8. カチオン透過性膜は、約8%未満交差結合している樹脂を含む請求の範囲7の電気脱イオン化装置。
9. 濃度低減化区画室内の樹脂がカチオン交換樹脂である請求の範囲7の電気脱イオン化装置。
10. 濃度低減化区画室内の樹脂がアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との

混合物からなる請求の範囲1または2の電気脱イオン化装置。

11. 濃度低減化区画室内のアニオン交換樹脂は約6%またはそれ以下交差結合している請求の範囲6または10の電気脱イオン化装置。

12. カチオン交換樹脂は約8%未満交差結合している請求の範囲9または10の電気脱イオン化装置。

13. アニオン交換樹脂を含む透過性膜を有し、その膜に含まれるアニオン交換樹脂のシリカイオンへの抵抗(対水酸化物イオン)は、DCコンダクタンス試験で測定したときに約4:1よりも小さい請求の範囲1または2の電気脱イオン化装置。

14. 膜に含まれるアニオン交換樹脂のシリカイオンへの抵抗(対水酸化物イオン)はDCコンダクタンス試験で測定したときに約2:1よりも小さい請求の範囲13の電気脱イオン化装置。

15. アニオン交換樹脂を含むアニオン透過性膜を有し、その膜に含まれるアニオン交換樹脂の硫酸塩イオンへの抵抗(対水酸化物イオン)は、DCコンダクタンス試験で測定して約2:1よりも小さい請求の範囲1または2の電気脱イオン化装置。

16. 請求の範囲1~5のいずれか一つに請求された電気脱イオン化装置で実施される電気脱イオン化方法。

17. そのナトリウム型であり少なくとも約45%の水分含量を有するカチオン交換樹脂をカチオン交換膜を含む請求の範囲1または2の電気脱イオン化装置。

18. アニオン交換膜がアニオン交換樹脂を含み、そのアニオン交換樹脂がその塩化物型であり、少なくとも約45%の水分含量を有する請求の範囲1または2の電気脱イオン化装置。

19. 塩化物型のアニオン交換樹脂とナトリウム型のカチオン交換樹脂とからなる少なくとも一つの中性イオン交換膜を含み、それらの樹脂の少なくとも一方が少なくとも約45%の水分含量を有する請求の範囲1または2の電気脱イオン化装置。

20. その膜中の樹脂はほぼ50%のアニオン交換樹脂を含む請求の範囲19の電気脱イオン化装置。

請求の範囲7の電気脱イオン化装置。

34. カチオン交換樹脂のカルシウムイオンへの抵抗(対水素イオン)は、DCコンダクタンス試験で測定されるときに2:1よりも小さい請求の範囲9の電気脱イオン化装置。

35. 膜中に含まれるカチオン交換樹脂のカルシウムイオンへの抵抗(対水素イオン)は、DCコンダクタンス試験で測定されるときに2:1よりも小さい請求の範囲16の方法。

36. カチオン交換樹脂のカルシウムイオンへの抵抗(対水素イオン)は、DCコンダクタンス試験で測定されるときに2:1よりも小さい請求の範囲16の方法。

37. 濃厚化区画室はそれに含まれたイオン交換樹脂を有する請求の範囲1~15のいずれかの電気脱イオン化装置。

38. 濃厚化区画室中のイオン交換樹脂の組成は相隣れる区画室に含まれるイオン交換樹脂のそれと同じである請求の範囲10の電気脱イオン化装置。

39. 液体からイオンを除去するようにした電気脱イオン化装置を使用する方法において、装置は、電流が実質上一定に維持される条件下で運転される上記方法。

40. 装置は電流の極性が定期的に反転せられるようになっている請求の範囲1~15のいずれかの電気脱イオン化装置。

21. イオン濃度低減化区画室は少なくとも約45%の水分含量を有するイオン交換樹脂を含む請求の範囲19の電気脱イオン化装置。

22. イオン交換樹脂はアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合物からなる請求の範囲21の電気脱イオン化装置。

23. イオン交換樹脂はほぼ50%のアニオン交換樹脂を含む請求の範囲21の電気脱イオン化装置。

24. UV光源、逆浸透装置、下流のイオン交換ポリッシングカートリッジ、極性反転する電気脱イオン化装置、慣用電気脱イオン化装置または電気透析装置と組合せた請求の範囲1~15のいずれかの電気脱イオン化装置の使用。

25. 複数の電気脱イオン化段階を含み、各段階が請求の範囲1~15のいずれかの少なくとも一つの装置からなる電気脱イオン化装置。

26. 少なくとも一つの中性イオン交換樹脂をさらに含み、そして濃度低減化区画室に含まれる少なくとも一つのイオン交換樹脂が低交差結合イオン交換樹脂からなる請求の範囲1または2の電気脱イオン化装置。

27. 濃厚化液中でのpHの変化に付されたときに、中性pHにおいてわずかに弱くイオン化されるイオンの移動の増加を許容する手段を、少なくとも一方の膜を含む請求の範囲1または2の電気脱イオン化装置。

28. 濃厚化液をさらに含み、そしてACオーバーレイが区画室を横切って印加される請求の範囲16の方法。

29. 装置は、濃厚化液中でのpHが約9よりも大きいまたは濃厚化液速度が公称速度の少なくとも約3倍に維持される条件下で運転される請求の範囲16及び28の方法。

30. 装置は濃厚化液をさらに含み、そして方法は濃厚化液中の約5より小さいpHの条件下で実施される請求の範囲16の方法。

31. 公称濃厚化液速度の少なくとも約3倍の速度を有する濃厚化液を用いて実施される請求の範囲16の方法。

32. シリカが濃厚化液中に捕集される請求の範囲29または31の方法。

33. 膜中に含まれるカチオン交換樹脂のカルシウムイオンへの抵抗(対水素イオン)は、DCコンダクタンス試験で測定されるときに2:1よりも小さい請求の範囲9の電気脱イオン化装置。

国際調査報告

International Application No. PCT/US 91/09403

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If known, classification symbols apply, otherwise not)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both International Classification and IPC		
IPC: B 01 J 47/12, C 02 F 1/469, B 01 D 61/48		
2. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Required?		
Classification System	Classification System	
IPC5	B 01 J; C 02 F; B 01 D	
Documentation Required other than Minimum Documentation as the Applicant has indicated in Annex A?		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of Document ¹⁾ with indication, where appropriate, of the relevant passages ²⁾	Relevance to Claim No. ³⁾
X	US, A, 4969983 (E.J. PARS) 13 November 1990, see column 3, line 7 - line 30; column 9, line 57 - column 10, line 49	1-105
X	US, A, 4822471 (RUSSEL J. MACDONALD) 18 April 1989, see the whole document	82-84
X	EP, A2, 0032021 (ICI AUSTRALIA LIMITED) 15 July 1981, see the whole document	82-84
<p>* Special Categories of these documents: *</p> <p>"A" document relating to the present state of the art which is not considered to be of particular importance</p> <p>"B" document published on or after the international filing date</p> <p>"C" document which may have priority (inventor's abstract) or which is cited in the international search report or which is cited in the international search report</p> <p>"D" document relating to the present state of the art which is not considered to be of particular importance</p> <p>"E" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"F" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"G" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"H" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"I" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"J" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"K" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"L" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"M" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"N" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"O" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"P" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"Q" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"R" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"S" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"T" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"U" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"V" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"W" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"X" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"Y" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p> <p>"Z" document published on or after the international filing date but which is not considered to be of particular importance</p>		
4. CITATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Making of the International Search Report	
30th April 1992	18. 05. 92	
Inventor's Addressing Authority		Signature of Authorised Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		Nicole De Sio

International Application No. PCT/US 91/09403

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category	Category of Document, date of publication, where accessible, of the relevant document	Document to Claim No.
P, A	EP. A1. 0417506 (MILLIPORE CORPORATION) 20 March 1991, see the whole document	1-106
A	EP. A1. 0346502 (MILLIPORE CORPORATION) 20 December 1989, see the whole document	1-106
A	US. A. 4956071 (ANTHONY J. GIUFFRIDA ET AL) 11 September 1990, see the whole document	1-106
A	US. A. 4871431 (EDGARDO J. PARSI) 3 October 1989, see the whole document	1-106
A	US. A. 4804451 (KEITH A. PALMER) 14 February 1989, see the whole document	1-106

Form PCT/ISA/210 (with amendments) (January 1983)

国際調査報告

PCT/US 91/09403

SA 55978

This document contains the patentability examination report for the international application filed by the applicant on 28/03/92. The examination is an examination by the International Patent Office (IPO) of the International Patent Office (IPO) of the International Patent Office (IPO). The International Patent Office (IPO) is not responsible for the accuracy of the information contained in this document.

Patent number of the relevant document	Publication date	Patent number of the relevant document	Publication date
US-A- 4969983	13/11/90	US-A- 4871431	03/10/89
US-A- 4822471	18/04/89	US-A- 5045171	03/09/91
EP-A2- 0032021	15/07/81	AU-B- 539988	25/10/84
		AU-D- 6442380	16/09/82
		CA-A- 1159199	20/12/83
		JP-A- 56100638	12/08/81
		US-A- 4385138	24/05/83
EP-A1- 0417506	20/03/91	JP-A- 3186400	14/08/91
EP-A1- 0346502	20/12/89	NONE	
US-A- 4956071	11/09/90	EP-A- 0379116	25/07/90
		JP-A- 2277526	14/11/90
		EP-A-B- 0170895	12/02/86
		JP-A- 61107906	26/05/86
		US-A- 4632745	30/12/86
		US-A- 4925541	15/05/90
US-A- 4871431	03/10/89	US-A- 4969983	13/11/90
US-A- 4804451	14/02/89	NONE	

For more details about this search, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

THE FORM PARTY

フロントページの続き

(72)発明者 ギュフリダ, アンソニー・ジェイ
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州
01845 ノース アンドーバー チェスナ
ット ストリート 254

(72)発明者 グリフィン, クリストファー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01845,
メリマック, インディアン・ロック・ロー
ド 53